543
D42an
1947

PROF. DR. M. DENNSTEDT

Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse nach der Makro-und Mikromethode

OTTO MEISSNERS VERLAG HAMBURG

Return this book on or before the
Latest Date stamped below.

University of Illinois Library

L161—H41

Anleitung zur vereinfachten

Elementaranalyse

nach der Makro- und Mikromethode

von

Prof. Dr. M. Dennstedt

Neu bearbeitet von

Dr. Walther Utermark

5. Auflage

OTTO MEISSNERS VERLAG HAMBURG

Alle Rechte, insbesondere
das der Übersetzung in fremde Sprachen
vorbehalten

Copyright 1947 by Otto Meißners Verlag in Hamburg
Printed in Germany

1947

Druck: Dr. te Neues & Co., Kempen-N'rhein

Nr. 68. 77 B

543
D42an
1947

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort zur ersten Auflage	VII
Vorwort zur dritten Auflage	IX
Vorwort zur vierten Auflage	XII
Vorwort zur fünften Auflage	XIII
A. Makro-Analyse	1
I. Die Apparate und ihr Aufbau	1
1. Der Sauerstoffbehälter	1
2. Der Trockenapparat	2
3. Der Verbrennungsofen oder das Verbrennungsgestell	5
4. Die Kontaktsubstanz	8
5. Die Absorptionsapparate	10
Füllen der Absorptionsapparate	11
Prüfung des Chlorkalziums	12
Prüfung des Natronkalks	14
Herstellung der Palladiumchlorürlösung	17
Vorsichtsmaßregel beim Wägen	20
II. Das Verfahren	24
1. Die einfache Sauerstoffzuführung	26
Leicht flüchtige Stoffe	36
Nur kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Stoffe	41
Stickstoffhaltige Stoffe	41
2. Die doppelte Sauerstoffzuführung	43
Verpuffende und explosive Stoffe	53
Bestimmung der Asche	55
Bestimmung des Schwefels	58
Bestimmung der Halogene	62
Gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Halogene	64
III. Der elektrische Verbrennungsofen	65
IV. Die technische Analyse	67
1. Mineralöle, fette Öle, Peche und Teere	68
2. Steinkohle	69
3. Petroleum	73
4. Schwefel in Kiesen und Blenden	74
5. Schwefelbestimmung in gebrauchten Gasreinigungsmassen	76
6. Kohlenstoff in Eisen, Graphit und Wolfram	76
V. Stickstoffbestimmung nach Dumas	81
VI. Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff neben etwa vorhandenen Schwefel und Halogenen	87

Gmelin Gdp 19
9 Nov. 48 Rosenberg = 1947

Seite

B. Mikro-Analyse 92
I. Die Apparate 92
1. Das Verbrennungsgestell 93
2. Der Wasseraustreibungsblock 95
3. Die Absorptionsröhrchen 96
II. Das Verfahren 100
Einwägen der Substanz 101
1. Feste Stoffe 101
2. Flüssige Stoffe 101
3. Feste, aber flüchtige Stoffe 102
Beleganalysen 105
III. Der elektrische Mikro-Verbrennungsofen 106
IV. Die Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas 106
1. Der Kippsche Apparat 107
2. Das Mikro-Azotometer 108
3. Der Gang der Verbrennung 109
C. Herstellung von Bleisuperoxyd nach Dennstedt 111
D. Prüfung der Chemikalien auf Reinheit 112
1. Chlorkalzium 112
2. Natronkalk 113
3. Bleisuperoxyd nach Dennstedt 114
4. Mennige 115
5. Bleisuperoxydmennige nach Dennstedt 116
6. Kupferoxyd 116
7. Kaliumhydroxyd 117

Vorwort zur ersten Auflage

Die Ausarbeitung der auf den folgenden Blättern beschriebenen Verbrennungsmethode ist vor nunmehr sieben Jahren nicht zum mindesten in der Überzeugung begonnen worden, daß man die an sich einfache Liebigsche Methode besonders durch die Einführung der Gasöfen kompliziert hat, ohne dadurch die ihr noch anhaftenden Mängel zu beseitigen.

Bekanntlich lassen sich solche organische Substanzen, die beim Erhitzen verkohlen, mit Kupferoxyd nicht sicher verbrennen, weil die abgeschiedene Kohle zum Schluß keinen Sauerstoff mehr vorfindet.

Indem man aber von der fälschlichen Meinung ausging, daß die unvollständige Verbrennung in der nicht genügend hohen Temperatur des Holzkohlenofens seinen Grund habe, suchte man sein Heil in der Verwendung und der stetig fortschreitenden Verbesserung und Vervollkommnung der Gasöfen. Da man aber auf diese Weise natürgemäß nicht zum Ziele kam, ging man, einem Vorschlage A. W. Hofmanns folgend, dazu über, die Verbrennung im Sauerstoffstrom zu beenden. Da auf diese Weise das Problem vollständig gelöst wurde, wenn auch unter einer wesentlichen Komplikation der Methode, so überrascht es um so mehr, daß man noch immer an der Verbesserung der Gasöfen weiterarbeitet.

Die heutige Generation der Chemiker ist mit den Gasöfen groß geworden, und da man kaum eine Elementaranalyse ohne sie vornehmen sieht, so ist der Glaube, 0,2—0,4 g organischer Substanz brauchten zu ihrer Verbrennung so hoher, nur durch eine große Zahl dicht aneinandergestellter Bunsenbrenner erreichbarer Temperatur, so fest eingewurzelt, daß alle Bemühungen, einfachere Verbrennungsvorrichtungen einzuführen, bisher gescheitert sind.

Daß man jedoch jede organische Substanz in hier in Frage kommender Menge an der Luft mit einem Bunsenbrenner in kur-

zer Zeit vollständig verbrennen kann, weiß jeder, der eine Aschenbestimmung im Platintiegel vorgenommen hat. Warum sollte dasselbe in einem Glasrohre im Sauerstoffstrom nicht möglich sein?

Der Versuch hat diese Frage längst bejaht, trotzdem muß ich gestehen, daß ich selber nur zögernd zu einer Verminderung der Brennerzahl geschritten bin, so sehr war auch ich in dem alten Vorurteile befangen; anfangs benutzte ich noch sieben bis acht Brenner, während sich jetzt herausgestellt hat, daß höchstens zwei Bunsenbrenner und ein Mikrobrenner erforderlich sind.

Diese Zahl kann bei Verwendung eines Doppelofens für die einzelne Verbrennung noch auf die Hälfte reduziert werden.

Die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Halogen ist jetzt so einfach und für jede Art organischer Substanz so zuverlässig gestaltet, daß sich die Anwendung dieser Methode sogar rechtfertigt, wenn man die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht damit verbinden will.

Endlich beweist die mit den zu beschreibenden Vorrichtungen leicht und sicher ausführbare Stickstoffbestimmung nach Dumas noch eklatanter, als die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff im Sauerstoffstrom die völlige Überflüssigkeit der Gasöfen für die Zwecke der organischen Elementaranalyse.

Den wissenschaftlichen Hilfsarbeitern am Chemischen Staatslaboratorium, den Herren F. Haßler und Dr. Th. Klünder, die mich bei der Verbesserung und der Vereinfachung der Methode seit Jahren unermüdlich unterstützt haben, sage ich auch an dieser Stelle für ihre erfolgreiche Hilfe herzlichen Dank.

Hamburg, den 21. Juli 1903.

M. Dennstedt.

Vorwort zur dritten Auflage

Diese Auflage zeigt gegenüber der zweiten nicht unwesentliche Verbesserungen und Erweiterungen.

Obwohl jetzt im Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg, wohl auch in anderen Laboratorien die doppelte Sauerstoffleitung, und zwar in der zusammengedrängten Form verwendet wird und sich auch für alle Stoffe, höchstens mit Ausnahme der ganz flüchtigen, durchaus bewährt, habe ich doch geglaubt, die Beschreibung der ursprünglichen Methode mit der einfachen Sauerstoffzuführung ebenso genau wie früher geben zu sollen. Ich habe das aus dem Grunde getan, weil dieses Verfahren in gleicher Weise für alle Stoffe, nämlich bei Verwendung des hinten geschlossenen Einsatzrohres auch bei den ganz flüchtigen, brauchbar ist.

Allerdings kann man nicht immer mit derselben großen Geschwindigkeit verbrennen, wie das bei der doppelten Sauerstoffzuführung auch dem weniger Geübten möglich ist. Aber man kann sich sehr wohl vorstellen, daß einmal wieder Zeiten kommen werden, wo es die Menschheit und damit auch der Chemiker nicht mehr so eilig hat, wie heutzutage, dann wird nach meiner Überzeugung die ursprüngliche Methode wieder zu Ehren kommen; denn es sind mit ihr doch mancherlei Vorteile verbunden, die der sogenannten „Schnellmethode" abgehen.

An wesentlichen Neuerungen findet man in der vorliegenden Auflage, außer der schon erwähnten zusammengedrängten doppelten Sauerstoffzuleitung, die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Graphit und die Verbesserung der gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoffs neben den anderen, in organischen Verbindungen vorkommenden Elementen, ausgenommen natürlich den Sauerstoff.

Tadel und abfällige Urteile über die Methode, die in früheren Zeiten nicht selten waren, sind allmählich verstummt, nachdem sich das Verfahren in vielen wissenschaftlichen und technischen

Laboratorien eingebürgert hat. Dagegen taucht jetzt ein neuer Vorwurf auf, nämlich, die Methode eigne sich nicht für die Unterrichtslaboratorien, denn sie stelle an den Schüler, was Zeit und Aufmerksamkeit anbelangt, größere Anforderungen, als die alte Liebigsche. Das trifft jedoch nur scheinbar zu, nämlich so lange, als in den Laboratorien Lehrer mangeln, die die Methode vollkommen beherrschen, so daß jeder Praktikant, ohne mündliche Unterweisung zu finden und ohne auf seine Fehler aufmerksam gemacht zu werden, ausschließlich auf die gedruckte Anleitung angewiesen ist.

Im Chemischen Staatslaboratorium nimmt die Erlernung der Methode, einschließlich der Schwefel- und Halogenbestimmung nie mehr als 14 Tage in Anspruch, oft weniger. Ich bezweifle, daß die alten Methoden schneller zu erlernen sind. Im übrigen halte ich das Verfahren gerade für den Unterricht ganz besonders geeignet, denn nichts ist erziehlicher, als wenn der Schüler bei chemischen Arbeiten den Erfolg jeder Maßnahme unmittelbar beobachten und kontrollieren kann.

Das ganze Verfahren ist einfach und klar und die eigentliche Verbrennung selbst verläuft vor sichtlichen Augen, jeder begangene Fehler läßt sich in seinen Folgen beobachten, daher leicht auffinden und beseitigen.

An Fehlern, deren Auffindung und Beseitigung ihm selbst gelingt, lernt der angehende Chemiker aber mehr, als an einer großen Reihe glatt und vorschriftsmäßig verlaufender Operationen.

Ein anderer Vorwurf, nämlich daß man für die volumetrische Stickstoffbestimmung die alten Gasöfen nicht entbehren könne, daß diese also in den Laboratorien neben den neuen weitergeführt werden müßten, ist hinfällig für den, der die vorliegende Anleitung auch nur durchblättert. Es ist im Gegenteil kein geringer Vorzug der Methode, daß sich die volumetrische Stickstoffbestimmung mit denselben Einrichtungen und unter erheblicher Ersparung an Gas und Glas mit genau derselben Sicherheit durchführen läßt, wie mit den leider immer noch üblichen, weil für unentbehrlich gehaltenen Gasöfen, die überhaupt nicht von Liebig stammen und deren Daseinsberechtigung wenigstens für die Elementaranalyse unbestreitbar widerlegt ist.

Ich sehe hier bei der Stickstoffbestimmung von den kleinen, von uns vorgenommenen Verbesserungen am Schiffschen Azoto-

meter ab, weil sie sich natürlich auch mit einem veritablen Gasverbrennungsofen benutzen lassen.

Höchstens könnte man noch die stark heizbaren Gasöfen für die Verbrennung halogen- und schwefelhaltiger Stoffe mit Bleichromat für nötig erachten, weil dafür tatsächlich die höchsten Temperaturen erforderlich sind. Ich rechne es mir aber zu nicht geringem Verdienst an, dieses dem Experimentator und den Glasröhren durch die hohen Hitzegrade gleich verderbliche, barbarische Verbrennungsmittel durch die vereinfachte Methode überflüssig gemacht zu haben.

Außer meinen früheren Mitarbeitern, den wissenschaftlichen Assistenten am Chemischen Staatslaboratorium F. Haßler und Dr. Th. Klünder, denen ich wie früher besonderen Dank schulde, hat sich in letzter Zeit auch Herr Dr. Bünz, jetzt Direktor der Deutschen Ölwerke in Hamburg, um die Methode verdient gemacht; auch ihm habe ich daher an dieser Stelle besten Dank zu sagen.

Ich möchte diese Vorrede nicht schließen, ohne erneut auf die oft angezogenen Worte Liebigs in seiner Anleitung zur Analyse organischer Körper 1837, S. 5, hinzuweisen:

„In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen, oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vornherein von dem gewöhnlichem Wege ab, und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre."

Es erscheint mir daher die Bitte an die Fachgenossen, die sich mit der Verbesserung der vereinfachten Methode befassen wollen — oft geschieht das schon nach der ersten mißlungenen Analyse —, nicht ungerechtfertigt, sie mögen, bevor sie an die Arbeit gehn, meine früheren Veröffentlichungen, namentlich auch die erste und zweite Auflage dieser Anleitung durchsehen, um festzustellen, ob es sich bei ihren Plänen nicht um Maßnahmen und Vor-

kehrungen handelt, die von mir und meinen Mitarbeitern schon versucht und vielleicht, weil sie sich nicht bewährten oder durch Besseres ersetzt werden konnten, wieder verlassen wurden.

Hamburg, den 21. April 1910.

M. Dennstedt.

Vorwort zur vierten Auflage

Für die neue Auflage sind nur wenige Ergänzungen und Verbesserungen nötig geworden, so daß sie im wesentlichen nur einen Abdruck der dritten Auflage darstellt. Das Verfahren an sich hat sich weiter durchaus bewährt. Es erübrigten sich daher auch in dieser Beziehung besondere Änderungen.

Herrn F. Haßler, der mir bei Durchsicht und Ergänzung auch dieser Auflage freundlich an die Hand gegangen ist, habe ich wie in früheren Jahren herzlichen Dank zu sagen.

Tzschecheln, N.-L., den 1. August 1918.

M. Dennstedt.

Vorwort zur fünften Auflage

Es ist zweifellos das anerkannte Verdienst Dennstedts, daß er in dem Jahre 1896 eine neue Methode der Elementaranalyse ausarbeitete, die gegenüber dem alten Liebigschen Verfahren mit seinen recht komplizierten und umfangreichen Gasöfen viel eleganter und einfacher war.

Als Dennstedt im Jahre 1903 die erste Zusammenfassung seiner neuen Methode der Öffentlichkeit übergab, wurde sein Verfahren bald von den Laboratorien und Instituten allgemein übernommen. In den später erschienenen Neuauflagen traten nur wenige Veränderungen an den Apparaturen ein, die auf das Verfahren selbst aber keinerlei Einfluß hatten.

Obwohl schon über 20 Jahre seit der letzten von Prof. Dennstedt bearbeiteten 4. Auflage verstrichen sind, ist die Nachfrage nach diesem bahnbrechenden und bewährten Werke auf dem Gebiete der Elementaranalyse so groß, daß sich Otto Meißners Verlag schließlich entschließen mußte, das seit langer Zeit vergriffene Buch neu bearbeiten zu lassen.

Die nun vorliegende neue, fünfte Auflage dieses Buches erscheint in einem neuen Gewande. Ich habe aus diesem Anlaß den wünschenswerten Verbesserungen und Nachträgen ganz besondere Sorgfalt gewidmet.

Da das Makroverfahren nach Dennstedt im Prinzip keine Veränderungen erfahren hat und auch die Apparaturen völlig gleich geblieben sind, konnte ich bei der Neubearbeitung den Wortlaut der letzten Auflage zugrunde legen. Um den nach der Dennstedtschen Methode Arbeitenden in die Lage zu versetzen, nach den gleichen Grundsätzen Mikrobestimmungen auszuführen, wurde in dieser neuen Auflage der „Anleitung" das in der Zwischenzeit neu ausgearbeitete Mikroverfahren, zu dem Funk die grundlegenden Arbeiten vorbereitet hatte, aufgenommen. Diese Mikrobestimmung unterscheidet sich kaum von der Dennstedt-

schen Makromethode, sie ist nur den kleineren Substanzmengen angepaßt.

Die mit den neuen Apparaturen, die besonders in den Absorptionsgefäßen von der Makromethode abweichend sind, ausgeführten Analysen haben gezeigt, daß man auch der Mikromethode nach Dennstedt das gleiche Vertrauen entgegenbringen und gleich gute Resultate erzielen kann.

Der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für die mir zur Erprobung der Methode überlassenen analysenreinen Chemikalien und die Genehmigung, Auszüge aus dem Werke „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit", 5. Auflage, wiedergeben zu dürfen.

Der Firma E. Dittmar u. Vierth, Hamburg, danke ich für die Mühewaltung bei der Herstellung der gesamten Apparaturen. Und nicht zuletzt danke ich dem Otto Meißners Verlag für den mir erteilten Auftrag zur Neubearbeitung der „Anleitung" und für das mir damit entgegengebrachte Vertrauen.

Berlin, Ende 1946.

W. Utermark.

A. Die Makro-Analyse

I. Die Apparate und ihr Aufbau

Die Methode der vereinfachten Elementaranalyse besteht in der Verbrennung im Sauerstoffstrome mit Platin als Katalysator. Sie gestattet die Untersuchung stickstofffreier und stickstoffhaltiger Stoffe mit gleichzeitiger Bestimmung des Halogens, des Schwefels, der etwa vorhandenen Mineralbestandteile und, wenn es sein muß, auch des Stickstoffs neben Kohlenstoff und Wasserstoff.

1. Der Sauerstoffbehälter

Man kann den notwendigen Sauerstoff entweder unmittelbar der Stahlflasche oder einem der gewöhnlichen, im Laboratorium üblichen Gasometer entnehmen. Leichter zu füllen und zu handhaben sind zwei, auch weniger Platz beanspruchende, je etwa 5 l fassende, dicht am Boden tubulierte Glasflaschen. Die Tuben werden mit einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in deren Bohrungen kurze Glasröhrchen stecken. Die herausragenden Enden der Glasröhrchen sind zu Oliven aufgeblasen, damit der aufgezogene Gummischlauch nicht so leicht abrutschen kann, besonders wenn man ihn außerdem mit Kupferdraht oder dgl. festbindet.

Der die beiden Rohrenden verbindende, etwa 1 m lange Gummischlauch muß stark und dickwandig sein, damit er beim Bewegen der Flaschen sich immer von selbst, ohne einzuknicken, in Bogen legt.

Die hochgestellte Flasche dient als Druckgefäß, während die auf dem Tisch stehende zur Aufnahme des Sauerstoffs bestimmt ist. Der Hals dieser zweiten Flasche ist mit einem Gummistopfen und dem darin steckenden Knierohr versehen. An dieses ebenfalls zu einer Olive aufgeblasenen Rohrende schließt sich ein dickwandiger Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn an, der zum Trockenapparat führt. An Stelle dieses Quetschhahnes kann das Knierohr selbst mit einem Glashahn versehen sein oder es

kann in den Gummischlauch ein kurzes Rohrstück mit Glashahn eingeschaltet werden.

Befindet sich der Hahn unmittelbar an dem in den Gummistopfen eingesetzten Knierohr, so wird das Zwischenstück oder der Quetschhahn entbehrlich, denn man kann dann zum Füllen der Flasche mit Sauerstoff den Gummischlauch einfach abnehmen und diesen an dem Trockenapparat belassen.

Um den Sauerstoff in die mit Wasser gefüllte Flasche eintreten zu lassen, verbindet man das geschlossene Knierohr oder das Zwischenstück mit dem an dem Sauerstoffbehälter oder dem Entwicklungsapparat befindlichen Schlauch, öffnet den Glas- oder Quetschhahn und verdrängt das Wasser durch Sauerstoff in die je nach dem vorhandenen Drucke höher oder niedriger gestellte, anfangs leere Druckflasche. Wird der Sauerstoff einer Stahlflasche entnommen, so berücksichtige man, daß sich der Sauerstoff darin unter starkem Druck befindet. Man schließe daher rechtzeitig, d. h. ehe das Wasser ganz aus der Flasche verdrängt ist, den Hahn an der Bombe und den Sauerstoffbehälter, denn der eingelassene Sauerstoff steht anfangs in der Glasflasche auch noch unter Druck und dehnt sich nachträglich noch entsprechend aus. Man hüte sich daher, das Wasser völlig aus der Sauerstoffflasche zu verdrängen, weil sonst Gas in den Verbindungsschlauch gelangt, das später das Nachfließen des Wassers und somit das regelmäßige Ausströmen des Sauerstoffs behindert.

Elektrolytisch gewonnener Sauerstoff ist, weil wasserstoffhaltig, nicht ohne weiteres zu gebrauchen; er muß von dem Wasserstoff befreit werden, indem man ihn vor dem Trockenapparat durch ein kurzes Verbrennungsrohr über glühendes Platin leitet.

2. Der Trockenapparat

An die Sauerstoffflasche ist der Trockenapparat angeschlossen. Er besteht aus einem Trockenturm, dessen unteres Gefäß etwa 10 cm breit und ebenso hoch ist. Zur Erhöhung der Standfestigkeit ragt der Boden etwa 1—2 cm über die senkrechte Wand hinaus. Der obere zylindrische Teil über der Einschnürung hat etwa 8 cm im Durchmesser und ist 15—20 cm hoch. Das untere, etwa 20 mm hoch mit konzentrierter, reiner Schwefelsäure gefüllte Gefäß, hat am Beginn der Verjüngung einen Tubus, in den

ein entsprechend gebogenes, mit Hahn versehenes Glasrohr mit einem daran angeschmolzenen und luftdicht eingeriebenen Glasstopfen eingesetzt wird. An dieses Rohr wird der von der Sauerstoffflasche kommende Gummischlauch angeschlossen.

Das untere Ende des Glasrohres, dessen Öffnung man in der Flamme bis auf 2 mm inneren Durchmesser hat zusammenfallen lassen, taucht etwa 1 cm tief in die Schwefelsäure ein.

Der durch die Schwefelsäure vorgetrocknete Sauerstoff tritt durch die Einschnürung in den oberen, zylindrischen Teil des Turmes, der von unten nach oben zur Hälfte mit Natronkalk und darüber mit Chlorkalzium gefüllt ist. Ist der Sauerstoff stark kohlensäurehaltig, was aber nur selten der Fall sein wird, so genügt diese Vorrichtung nicht. In einem solchen Fall muß man, aus später zu erörternden Gründen, s. S. 16, dem Turm ein U-Rohr mit feuchtem Natronkalk vorschalten. Der obere Teil des Trockenturmes braucht dann nur mit Chlorkalzium beschickt zu werden.

Um ein Durchfallen von Natronkalk oder Chlorkalzium durch die Einschnürung zu verhindern, stellt man in diese einen kleinen Glastrichter, dessen am Ende schräg abgeschnittenes Rohr etwas zur Seite gebogen ist und nur wenig in das untere Gefäß hineinragt, es darf aber auf keinen Fall die Schwefelsäure berühren. Den oberen Teil des Trichters überdeckt man völlig mit Watte oder Glaswolle. Durch diesen Trichter wird verhindert, daß selbst bei sehr lebhaftem Gasstrom Schwefelsäure gegen die Einschnürung gespritzt und dadurch Kohlensäure aus dem schon etwa karbonathaltigen Natronkalk oder Salzsäure aus dem Chlorkalzium in Freiheit gesetzt und dem Sauerstoff beigemischt wird.

Die obere Öffnung des Trockenturmes ist durch einen festsitzenden Gummistopfen mit knieförmigem Glasrohr verschlossen, woran entweder ein langer Schlauch mit Quetschhahn oder besser ein Z-förmig gebogenes, mit einem Glashahn versehenes Rohr, Glas an Glas stoßend, mit kurzem Gummischlauch angefügt wird.

Der Turm kann statt mit dem durchbohrten auch mit einem undurchbohrten Gummistopfen verschlossen werden, wenn an den Hals des Turmes ein Glasrohr waagerecht angeschmolzen ist. Endlich kann in diesem Falle der Gummistopfen auch durch einen eingeriebenen, hohlen Glasstopfen ersetzt werden, der eine seitliche, mit dem Ansatzrohr korrespondierende Öffnung besitzt;

durch Drehen des Stopfens läßt sich dann der Sauerstoffstrom öffnen und schließen.

Unter allen Umständen ist dafür zu sorgen, daß auch bei starkem Überdruck der Stopfen, sei er aus Gummi oder Glas, nicht herausgeschleudert oder auch nur gelüftet oder gelockert werden kann. Man erreicht das durch ein festes Gummiband oder noch sicherer durch eine aus starkem Messingdraht gebogene, federnde Klammer.

Der von dem Trockenturm abzweigende Schlauch wird mit dem U-förmigen Chlorkalziumrohr verbunden und dieses mit einem Kork- oder Gummistopfen luftdicht in das Verbrennungsrohr eingesetzt.

Alle Schläuche, die mit dem Sauerstoff in Berührung kommen, dürfen noch nicht für Leuchtgas benutzt gewesen sein, da sie sonst ständig Spuren von Kohlenwasserstoffen an den Sauerstoff abgeben und man bei den Analysen zu viel Kohlenstoff findet.

Das im Handel käufliche Chlorkalzium enthält nicht selten beträchtliche Mengen Kohlensäure. Neu beschickte Trockentürme müssen daher, ebenso wie die Chlorkalziumrohre von dieser Kohlensäure dadurch befreit werden, daß man einige Stunden trockene Luft oder Sauerstoff hindurchleitet. Da ein Trockenturm sehr große Mengen Chlorkalzium aufnimmt, kann das Ergebnis namentlich der ersten Analyse selbst durch Spuren von Kohlensäure beeinflußt werden. Man muß daher einen frisch gefüllten Trockenturm auf Kohlensäure prüfen, nicht etwa indem man das durchgeschickte Gas einige Zeit durch Kalk- oder Barytwasser leitet, das genügt nicht, sondern indem man einen gewogenen Natronkalkapparat (s. S. 14) vorschaltet und mindestens 1—2 Stunden, d. h. solange wie eine Verbrennung dauert, in nicht zu langsamem Strom Luft oder Sauerstoff hindurchleitet und darauf den Apparat zurückwägt. Der Trockenturm ist erst dann als brauchbar anzusehen, wenn die Gewichtszunahme des Natronkalkapparates dabei 0,5 mg nicht übersteigt.

Hat man nun das Chlorkalzium für den Trockenturm, und für das daran sich anschließende Chlorkalziumrohr kurz vor dem Füllen, was sehr zu empfehlen ist, noch einmal durch Erhitzen in einem Rundkolben oder weitem Glasrohr von Feuchtigkeit befreit, so ist es nicht nötig, dieses dabei etwa alkalisch gewordene Chlorkalzium noch einmal mit Kohlensäure zu behandeln, wie

das für das vordere Chlorkalziumrohr, mit dem die Wasserstoffbestimmung vorgenommen wird, natürlich durchaus erforderlich ist.

3. Der Verbrennungsofen oder das Verbrennungsgestell

Der Verbrennungsofen oder das Verbrennungsgestell[1]) besteht aus zwei etwa 20 cm hohen und 14 cm breiten Stützen, die derart aus 1,5 mm starkem Eisenblech hergestellt werden, daß man 4 cm des ursprünglich 24 cm hohen Blechstreifens unten nach der einen Seite rechtwinklig umbiegt und nach der anderen Seite einen ebenfalls 4 cm breiten Streifen desselben Blechs unter rechtem Winkel annietet; mit dem so gebildeten Fuße steht jede Stütze fest auf dem Tisch. Die beiden Stützen werden in einer Entfernung von 70 cm voneinander aufgestellt. Soll die Verbrennung auf einem gewöhnlichen Arbeitsplatz vorgenommen werden, so empfiehlt es sich, zum Schutz der Tischplatte gegen die nach unten strahlende Hitze ein gewöhnliches, etwa 20 cm breites und 1 m langes Holzbrett unterzulegen. Damit es hohl liegt, werden an beiden Enden Querleisten untergenagelt.

Zur Aufnahme von drei Winkeleisen ist der obere Rand der Stützen entsprechend ausgeschnitten. In den mittleren, rechtwinkligen Ausschnitt wird ein 81 cm langes und 2 mm starkes Winkeleisen von 1½—2 cm Schenkellänge so gelegt, daß es auf jeder Seite 5½ cm überragt. Die beiden seitlichen Ausschnitte nehmen zwei kleinere, nur 74 cm lange Winkeleisen von nur 1 cm Schenkellänge auf; diese ragen also nur 2 cm über jede Stütze hinaus. Das große mittlere Winkeleisen dient zur Aufnahme des 86 cm langen Verbrennungsrohres aus schwer schmelzbarem Glase, das demnach auf jeder Seite 2 cm über die Schiene hinausragt. Die gleich in der richtigen Länge käuflichen Verbrennungsrohre werden an den Rändern nicht rund geschmolzen, weil dadurch Spannungen im Glase entstehen können, die bei unvorsichtigem Anheizen ein Springen des Rohres veranlassen. Die scharfen Ränder werden vielmehr mit einer nassen Feile weggenommen.

[1]) Dieses wie alle für die vereinfachte Elementaranalyse nötigen Apparate sind durch die Firma Dittmar & Vierth in Hamburg 1, Spaldingstraße 160, zu beziehen.

Aus demselben Grunde ist ein Trocknen des mit Wasser gereinigten Rohres mit einer Flamme zu vermeiden, man reinigt und trocknet vielmehr ein neues Verbrennungsrohr wie folgt:

Man spült das Rohr mehrfach mit Wasser aus und stößt dann einige Male je einen Pfropf sauberes Fließpapier mit einem genügend langen Holzstabe, der oben mit einigen spitzen, kurzen Drahtendchen morgensternartig versehen ist, durch die ganze Länge des Rohres und entfernt schließlich etwa noch anhaftende Papierfäserchen, indem man einige Male mit destilliertem Wasser nachwäscht. Das Rohr wird zum Trocknen entweder fast senkrecht in eine Klammer eingespannt oder schäg an die Wand gelehnt, und das nach nicht zu kurzer Zeit am unteren Ende angesammelte Wasser mit einem reinen Tuch abgewischt. Das weitere Trocknen geschieht durch Erhitzen kurz vor der Verbrennung im Gestell. Es ist nicht ratsam, ein neues Rohr vor der ersten Analyse vollständig durchzuglühen, weil es dabei übermäßig und unnötig angegriffen und seine Lebensdauer herabgesetzt wird. Nach dem beschriebenen Verfahren ist jede Gefahr, daß etwa organischen Staub zurückbleibe, ausgeschlossen.

Das mittlere Winkeleisen, die Rinne, die das Rohr aufzunehmen hat, wird mit dünnem Asbestpapier ausgelegt, weil sonst das an den sehr stark erhitzten Stellen etwas erweichte Glas an dem rotglühenden Eisen festkleben kann; beim Abkühlen zieht sich Eisen und Glas sehr verschieden zusammen, wobei dann das Glas reißen muß.

Die seitlichen, kleineren Winkeleisen nehmen die aus Eisenblech gefertigten, mit Asbest gefütterten, etwa rechtwinkligen Dächer von ungefähr 6 cm Schenkellänge auf. Sie sind oben zum Teil offen und im Winkel rund gebogen, damit sie auch sehr weite Verbrennungsröhren nicht berühren, außerdem wird durch die Rundung die Hitze der Flammen besser ausgenutzt. Die am oberen Spalte stehen gebliebenen Blechstreifen dienen auch dazu, die Dächer mit der Zange zu fassen.

Es sind zwei große, etwa 25 cm lange, und zwei kleine, etwa halb so große Dächer erforderlich.

Soll während der Verbrennung ein Teil des Rohres unbedeckt bleiben, so schiebt man die Dächer entsprechend übereinander. Die früher empfohlenen in das Blech eingelassenen Glimmerfenster sind in den meisten Fällen entbehrlich, weil man auch in

später noch zu beschreibender Weise den Gang der Verbrennung sicher beobachten kann.

Um ein Durchbiegen des mittleren Winkeleisens, der Rinne, namentlich in der Mitte, wo es am stärksten erhitzt wird, zu verhindern, legt man hier ein M-förmig gebogenes, etwa 2—3 cm breites Bandeisen unter, das mit seinen Enden auf den äußeren Winkeleisen ruht, und so die Rinne unterstützt. Es läßt sich auch noch während der Verbrennung an die etwa gefährdete Stelle schieben.

Trotzdem kommt es vor, daß sich die mittlere Schiene, namentlich wenn sie durch langen Gebrauch dünner geworden ist, senkt und verbiegt; sie muß dann von Zeit zu Zeit wieder gerade gehämmert werden.

Auch die Verbrennungsröhren verziehen sich allmählich, so daß sie in der Rinne an einzelnen Stellen hohl zu liegen kommen. Das muß auf jeden Fall, namentlich in der Mitte, wo die Kontaktsubstanz liegt, vermieden werden, weil dann an dieser Stelle das Rohr nicht mehr zum Glühen kommt, und schwer verbrennliche Dämpfe unverbrannt das Platin überstreichen können.

Das Verziehen des Rohres kann vermieden oder erschwert werden, wenn man einen 4 cm breiten und 14 cm langen, mit Asbest gefütterten, rund gebogenen Eisenblechstreifen, der sich oben dem Verbrennungsrohr anschmiegt, dicht vor der Kontaktmasse über das schon in der Rinne liegende Rohr hängt. Die beiden Enden des Blechstreifens sind durch ziemlich schwere, an Drähten hängende Bleigewichte, in Gestalt von etwa 5 cm breiten, 6 cm langen und ½ cm dicken Bleiblechstreifen, beschwert.

Die Vergasung und Verbrennung der Substanz geschieht durch starke Teklubrenner von 11—12 mm Rohrweite, deren Flamme durch einen aufsetzbaren etwa 5 cm langen Schlitzaufsatz in die Breite gezogen werden kann. Das Schlauchansatzstück dieser Brenner ist auf etwa 6 cm verlängert, damit der Schlauch nicht durch die nach unten gestrahlte Hitze geschädigt wird.

In Laboratorien, wo dauernd Verbrennungen ausgeführt werden, kann das leicht zusammenlegbare und schnell beiseite zu räumende Verbrennungsgestell auch fest zusammengefügt werden, indem die beiden Stützen durch eine doppelte, einige Zentimeter über dem Tisch verlaufende doppelte Längsschiene, auf der sich die Brenner aufsetzen und leicht hin- und herschieben las-

sen, verbunden werden. Diese Brenner tragen dann kein seitliches Schlauchansatzstück, sondern die Gaszufuhr geschieht von unten. Damit der Schlauch nicht knickt, ist der Schlauchansatz etwas nach der Seite rund gebogen. Dieses feste Gestell ist in Abb. 13 auf S. 52 abgebildet.

Steht für die Verbrennung überhaupt kein Tisch zur Verfügung oder will man in seinen anderen Arbeiten nicht behindert sein und nebenbei Verbrennungen ausführen, so benutzt man das tragbare, in Abb. 14 auf S. 53 abgebildete und dort noch näher beschriebene Universalstativ.

Der vordere Teil des Verbrennungsrohres, wo die Absorptionsapparate für die Oxyde des Schwefels und Stickstoffs und für die Halogene liegen, muß auf 300 bis 320° erhitzt werden. Das geschieht durch ein, auf einen Bunsenbrenner aufzusetzendes, etwa 25 cm langes, verstellbares Flammenrohr, mit etwa 20 kleinen, kaum leuchtenden Flämmchen.

Die vordere Stütze oder die vordere Wand des fest montierten Gestelles ist mit einem runden oder ovalen Ausschnitt versehen, um das Flammenrohr, wenn nötig, bis nahe an den vorderen Stopfen des Verbrennungsrohres vorschieben zu können.

4. Die Kontaktsubstanz

Als Sauerstoffüberträger dient an Stelle des früher verwendeten Platinmohres oder Plantinquarzes jetzt ausschließlich nur

Abb. 1

noch dünnes Platinblech, das zu einem sechsseitigen Stern zusammengeschweißt ist. Ein solcher, etwa 10 cm langer „Kontaktstern", in Abb. 1 abgebildet, soll den Querschnitt des Verbrennungsrohres ziemlich ausfüllen; das Platinblech ist etwa $^1/_{10}$ mm stark. Dieses Blech ist um so wirksamer, je dünner es ist, ein dünner Stern ist aber weniger haltbar und verliert leicht seine Form, namentlich die besonders wirksamen, scharfen Kanten und Ecken. Die Verbrennung geschieht hauptsächlich an den vorderen, der Substanz zugewendeten, scharf geschnittenen Kan-

ten. Man kann sich davon leicht überzeugen, wie von der Wirksamkeit des Platinbleches überhaupt, wenn man den horizontal gehaltenen Stern in einer Bunsenflamme zum Glühen erhitzt und plötzlich die Flamme durch Zusammendrücken des Gasschlauches auslöscht. Der Stern glüht im Gasstrom weiter, selbst dann, wenn er schon etwas abgekühlt war. Sehr dünnes Blech kommt dabei wieder leichter zum Glühen und entzündet auch das ausströmende Gas leichter. Wenn sich das Gas oft auch an dem horizontal gehaltenen Stern nicht mehr entzünden will, so tritt meist noch Entzündung ein, wenn man den Stern senkrecht aufrichtet, so daß das Gas gegen die scharfen Kanten strömt; auch hier ist das dünne Blech dem stärkeren überlegen.

Abb. 2

Der Vorgang eignet sich als Vorlesungsversuch, um die katalytische Kraft des Platins in einfacher Weise vorzuführen.

Um auf der ganzen Länge des Sternes solche scharfe Kanten, die im Verbrennungsrohr dem Sauerstoffstrom entgegenstehen, an mehreren Stellen zu haben, kann man die einzelnen Blechstreifen senkrecht zur Längsrichtung einschneiden und den mittleren Teil, wie das aus der Abb. 2 ersichtlich ist, beiseite biegen.

Die katalytische Kraft des Platinsternes durch Platinieren zu steigern, wie es für die Elektroden bei Leitfähigkeitsbestimmungen nach K o h l r a u s c h s Vorschrift üblich ist, hat sich für die Elementaranalyse nicht erzielen lassen. Es kommt noch hinzu, daß der zarte, rauhe Überzug, der bei Leitfähigkeitsbestimmungen mechanisch nicht weiter beansprucht wird, durch das unvermeidliche Berühren beim Herausnehmen aus dem Rohr, Wiedereinbringen, beim Abspülen usw. sehr bald abgenutzt wird.

Das Platin kann beim Verbrennen solcher Stoffe, die vielleicht auch nur in Spuren flüchtige Metalle wie Blei, Zinn, Zink, Arsen usw. enthalten, unwirksam werden.

Ein so „vergifteter" Stern läßt sich durch Auskochen mit starker Salzsäure nicht immer wieder bis zur vollen Wirksamkeit regenerieren. Nur bei sehr schwacher Bleivergiftung genügt manchmal ein Auskochen mit mäßig konzentrierter Salpetersäure.

Am meisten und am leichtesten wird ein Platinstern bis zur völligen Unbrauchbarkeit geschädigt, wenn er in glühendem Zustande mit Bleisuperoxyd in Berührung kommt, er erlangt dann seine voll Wirksamkeit auch durch Behandeln mit Säure nicht wieder, s. a. S. 43, auch nicht durch Glühen bei niedriger Temperatur, wohl aber durch stärkeres Ausglühen im Muffelofen. Hierbei kann der Stern aber zusammensintern oder schmelzen und dadurch die Form verlieren und als Kontaktmasse unbrauchbar werden. Arsenvergiftungen kommen, solange bei der Verbrennung Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist, kaum vor. Wenig Arsen läßt sich durch Glühen im Sauerstoffstrom entfernen. Bei stärkerer Arsenaufnahme verwandelt sich das Platin in eine spröde, schon im Rohr zerfallende Masse, aus der sich das Arsen zwar nach Versuchen von F. Haßler durch Glühen entfernen läßt, jedoch verliert der Stern dadurch seine Form und wird für die Analyse unbrauchbar.

Der Kontaktstern liegt ungefähr in der Mitte des Verbrennungsrohres, unter Umständen etwas dem hinteren Ende zugeschoben. Der hintere Teil des Rohres dient zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit dem zu verbrennen Stoff, in folgendem oft nur schlechtweg „Substanz" genannt, im vorderen werden die Porzellanschiffchen mit den Absorptionsmitteln, nämlich Silber für die Halogene, Bleisuperoxyd für die Oxyde des Stickstoffs und des Schwefels, aufgestellt.

5. Die Absorptionsapparate

Die Absorptionsapparate werden an das vordere Ende des Verbrennungsrohres angeschlossen und an einem waagerechten Glas- oder Messingstabe mit verschiebbaren Messinghäkchen aufgehängt.

Zur Aufnahme des Wassers dient ein U-förmiges Chlorkalziumrohr, dessen Schenkel mit eingeschliffenen Glasstopfen verschließbar sind. Das dem Verbrennungsrohr zugewandte Ansatzrohr ist zu einer Kugel aufgeblasen, die im Innern noch eine ebenfalls dem Verbrennungsrohr zugewandte Glasspitze trägt. Sie dient dazu, dem verdichteten Wasser den Zutritt zum Chlorkalzium zu erschweren. Da bis zum Wägen aus dieser Kugel und dem sich anschließenden Ansatzrohr Wasser verdunsten

kann, so muß beim Aufbewahren dieses Ansatzrohr noch besonders geschlossen gehalten werden. Der für diesen Zweck übliche kurze Gummischlauch, der auf der einen Seite mit einem Stückchen Glasstab verstopft wird, verschmutzt leicht das Glasrohr und schützt außerdem nicht sicher vor Wasserverlust. Besser ist ein sorgfältig gefeilter und geglätteter, kleiner Korkstopfen, der natürlich während des Wägens entfernt werden muß. Am besten hat sich ein gut eingeschliffener kleiner Glasstopfen bewährt, den man auch beim Wägen am Apparate beläßt. Während der Verbrennung legt man ihn, um ihn nicht zu verlieren, vorn in das Verbrennungsrohr hinein.

Das scharf getrocknete, poröse Chlorkalzium ist bekanntlich ein ausgezeichnetes und für die Elementaranalyse das beste Absorptionsmittel für Wasser. Daher wird der größte Teil des Wasserdampfes schon von den ersten Chlorkalziumstücken zurückgehalten. Diese zerfließen dabei, erstarren aber wieder, wenn sie die ihrem Kristallwassergehalte entsprechende Wassermenge aufgenommen haben, und können dadurch, während das übrige Chlorkalzium noch vollkommen trocken ist, sogar den ganzen Querschnitt des Rohres verstopfen. Um diesem Übelstande zu begegnen, wird der dem Verbrennungsrohr zugewendete Schenkel des Chlorkalziumrohres nicht ganz gefüllt, sondern ein Raum von 1—2 cm freigelassen. Man legt dann einen kleinen Wattepfropf auf das Chlorkalzium, darüber einige grobe Stücke und füllt den Raum daneben mit Watte aus. Diese groben Stücke halten den größten Teil des Wasserdampfes zurück. Sobald sie daher nach einer Reihe von Verbrennungen zu zerfließen beginnen, werden sie mit der ebenfalls feucht gewordenen Watte entfernt und in der gleichen Weise erneuert. Eine Neufüllung des ganzen Rohres oder ein Trocknen des herausgenommenen Rohrinhaltes wird dann erst nach sehr langer Zeit einmal notwendig.

Beim Füllen des Chlorkalziumrohres — übrigens auch der später zu beschreibenden Natronkalkapparate — ist mit besonderer Sorgfalt darauf zu achten, daß kein Staub in die Ansatzröhrchen, namentlich nicht in das dem Verbrennungsrohr abgewandte, hineingelangt; denn hier zurückbleibende Spuren ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, die dann vor der Verbrennung mitgewogen wird. Während der Verbrennung führt der scharfgetrocknete Gasstrom diese Feuchtigkeit in den Natronkalkappa-

rat, wo sie festgehalten, mitgewogen und als Kohlensäure berechnet wird.

Am besten verhindert man das Hineinstäuben in die Ansatzröhren der Chlorkalzium- und Natronkalkapparate, wenn man vor dem Füllen die Ansatzröhrchen beiderseits, d. h. innen und außen, mit kleinen Wattepfröpfchen verschließt, die man nachher wieder entfernt. Außerdem versäume man nach dem Füllen nie, das Innere der Röhrchen erst mit einem feuchten, dann mit einem trocknen Röllchen aus Filtrierpapier sorgfältig auszuwischen und sich mit der Lupe zu überzeugen, daß kein Stäubchen mehr darin haftet. Überhaupt sind nicht nur nach beendeter Füllung, sondern auch während des Gebrauches von Zeit zu Zeit die Ansatzröhrchen sämtlicher Apparate mit der Lupe auf Staub zu prüfen und wenn nötig, zu reinigen.

Auch Staub, der nach beendetem Füllen außen an den Apparaten haften bleibt, kann in ähnlicher Weise schaden; man wischt daher nach beendeter Füllung die Apparate auch außen mit feuchtem Filtrierpapier ab oder bringt sie, indem man die Ansatzröhrchen mit den Fingern zuhält, gut verschlossen unter die Wasserleitung und trocknet sie dann mit einem weichen Tuche sorgfältig ab.

Um zu verhindern, daß während der Verbrennung durch den vielleicht einmal sehr heftig werdenden Gasstrom Staub mitgerissen und in den Ansatzröhrchen abgelagert wird, fülle man die innere Höhlung der Glasstopfen sowohl der Chlorkalziumrohre, wie auch der noch zu beschreibenden Natronkalkapparate locker mit Watte aus.

Das in dem Handel käufliche, gekörnte Chlorkalzium enthält oft, obgleich es äußerlich trocken erscheint, nicht unbeträchtliche Mengen Feuchtigkeit; man prüft es daher unmittelbar vor dem Gebrauch, indem man eine kleine Menge in einem trocknen Reagensglas über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Verdichtet sich an den kalten Teilen des Rohres Wasser in Tropfen, so muß das Chlorkalzium noch einmal getrocknet werden. Man erhitzt eine angemessene Menge in einem sehr weiten, langen und mit der Mündung etwas schräg nach unten in eine Klammer eingespannten Reagensglas so lange durch Bespülen mit einer Flamme, bis keine Wasserdämpfe mehr sichtbar sind. Das Entweichen des Wassers wird gefördert und das Trocknen

beschleunigt, wenn man durch das Rohr mit einem bis zum Boden reichenden engen Glasrohr trockene Luft oder Sauerstoff leitet. Man läßt dann in diesem Gasstrom etwas erkalten, und füllt dann noch möglichst heiß in das Chlorkalziumrohr ein. Das zum Auffangen und Wägen des Wassers bestimmte Chlorkalzium muß noch etwas länger im Kohlensäurestrom behandelt werden, weil es beim Erhitzen Salzsäure abgespalten haben und dadurch alkalisch geworden sein kann, so daß es bei der Verbrennung Kohlensäure zurückhalten würde. Am besten läßt man einige Zeit, nicht unter einer Stunde, einen langsamen Kohlensäurestrom hindurchgehn, schließt dann die Hähne und läßt über Nacht stehn. Die Kohlensäure hat dann Zeit, auch die großen Stücke zu durchdringen. Am anderen Tage wird die Kohlensäure durch trockene Luft oder Sauerstoff ersetzt. Da es praktisch ist, einige so vorbereitete Chlorkalziumrohre vorrätig zu halten, so hängt man die noch mit Kohlensäure gefüllten Rohre bei einer Verbrennung an das letzte Rohr an, wobei die Kohlensäure durch den unverbrauchten Sauerstoff allmählich verdrängt wird. Jedenfalls muß der Sauerstoff sehr lange durchgeleitet werden, damit die Kohlensäure auch sicher aus den Poren des Chlorkalziums vertrieben wird.

Die Verbindung des Chlorkalziumrohres mit dem Verbrennungsrohre geschieht durch einen guten Gummi- oder Korkstopfen, der nur für den ersten Gebrauch ein bis zwei Stunden bei 100° getrocknet wird. Das Trocknen wird später unterlassen, da der Gummi dabei klebrig, der Kork brüchig wird, man legt vielmehr den Stopfen sofort nach jeder Verbrennung in den Exsikkator. Genau so wird auch der hintere Stopfen behandelt, durch den der Sauerstoff in das Verbrennungsrohr eintritt. Werden täglich Verbrennungen gemacht, so ist ein besonderes Trocknen auch dieses Stopfens überflüssig.

Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird durch gekörnten Natronkalk in gewogenen, ebenfalls mit eingeschliffenen Glasstopfen verschlossenen Apparaten zurückgehalten.

Von diesen Natronkalkapparaten hat sich außer dem gewöhnlichen, natürlich mit Glashähnen versehenen, U-Rohre die sogenannte „Ente“ und der „Stempel“ besonders bewährt. Die Ente, Abb. 3, besteht aus einem in der Biegung erweiterten U-Rohr mit eingeschliffenen Glasstopfen und Ansatzröhren. Die

Erweiterung hat einen flachen Boden, so daß sich der Apparat bequem auf die Waage stellen läßt.

Der Stempel, Abb. 4, der nach den Seiten weniger ausladet und daher auch auf einer kleinen Waage, ohne irgendwo anzustoßen, Platz findet, besteht aus einem zylinderförmigen Gefäße mit flachem Boden. Aus dem nur wenig gewölbtem Deckel wachsen zwei Glasrohre heraus, die mit eingeschliffenen Glasstöpseln und seitlichen, natürlich in Oliven endigenden Ansatzröhrchen versehen sind. Die eine dieser senkrechten Glasrohre, und zwar die, durch die der Gasstrom eintreten soll, reicht bis auf den Boden des Gefäßes, die andere endet unmittelbar unter der Decke.

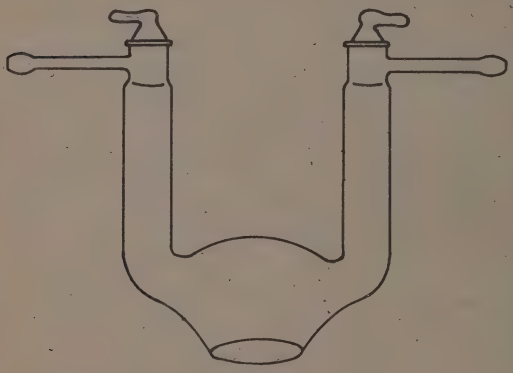

Abb. 3

Jeder dieser Apparate kann 15 bis 20 g Natronkalk aufnehmen, so daß eine Füllung für 20 bis 30 Verbrennungen ausreicht. Da sich der Natronkalk bei der Aufnahme von Kohlensäure etwas ausdehnt, so dürfen die Apparate, um ein Zerplatzen zu verhindern, nicht zu fest gefüllt werden. Zweckmäßig mischt man dem lockeren Pulver etwas Watte oder Glaswolle bei.

Da ferner ganz trockner Natronkalk Kohlensäure langsamer und in geringerer Menge aufnimmt, so muß er vor dem Einfüllen auf seinen Wassergehalt geprüft werden. Eine kleine Menge, wie das schon beim Chlorkalzium Seite 12 beschrieben wurde, erhitzt man in einem trocknen Reagensglas über freier Flamme. Scheidet sich an dem kalten Ende des Rohres nur ein schwacher Hauch oder gar kein Wasser ab, so muß der Natronkalk befeuchtet werden. Der für eine Füllung mit etwa 1 ccm Wasser befeuchtete Natronkalk wird mit einem Pistill bis auf Graupengröße zerkleinert, hiermit jedoch nur die mittlere Höhlung der Ente oder der Stempel selbst gefüllt, und zwar so locker, daß man

den Inhalt noch hin und her schütteln kann. Die beiden senkrechten Rohre erhalten nur grobe, nicht angefeuchtete Stücke.

Die Neufüllung der erschöpften Apparate wird manchmal dadurch erschwert, daß der verbrauchte Natronkalk zusammenbackt und sich dann nur schwer von den Wänden entfernen läßt. Am besten legt man den ganzen Apparat, nachdem man die Hähne herausgenommen hat, über Nacht in eine mit stark verdünnter Salzsäure gefüllte Porzellanschale; die ganze, dann zu einem dünnen Schlamm aufgeweichte Masse läßt sich leicht ausgießen und wegwaschen.

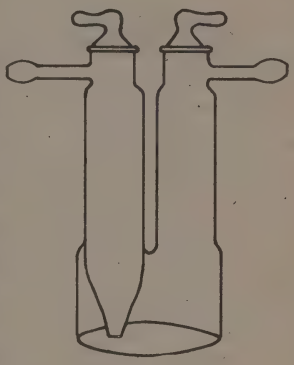

Abb. 4

An die „Ente" oder den „Stempel" wird ein ebenfalls mit Natronkalk gefülltes, mit eingeschliffenen Glasstöpseln verschließbares U-Rohr angeschlossen; es soll die letzten Spuren von Kohlensäure und die Feuchtigkeit festhalten, die von dem Gasstrom aus Ente oder Stempel mitgeführt wird. Beträgt die Gewichtzunahme dieses U-Rohres mehr als einige Milligramme, so wird dadurch angezeigt, daß der große Natronkalkapparat erschöpft ist und neu gefüllt werden muß. Damit das zweite Rohr während der Verbrennung keine Feuchtigkeit verliert, wird der zweite, dem Verbrennungsrohr abgewandte Schenkel mit gekörntem Chlorkalzium gefüllt.

Natronkalk und Chlorkalzium in demselben Rohr schließen sich eigentlich gegenseitig aus, weil der erste für die sichere Absorption der Kohlensäure feucht, das Chlorkalzium aber für die sichere Absorption des Wassers trocken sein muß. Daher wird das Wasser allmählich von dem Natronkalk zu dem Chlorkalzium wandern, bis dieses eine gewisse Menge Feuchtigkeit aufgenommen hat, dann ist man aber nicht mehr sicher, daß nun noch alles Wasser festgehalten wird. Man muß daher von Zeit zu Zeit das Chlorkalzium aus diesem Rohr herausnehmen, im Reagensglas erhitzen, bis es alle Feuchtigkeit verloren hat, und dann wieder einfüllen. Hierbei ist es natürlich gleichgültig, wenn das Chlorkalzium etwas Salzsäure verlieren und alkalisch werden

sollte. Man kann die beschriebene Unbequemlichkeit dadurch vermeiden, daß man das U-Rohr ganz mit Natronkalk anfüllt und noch ein gewogenes U-Rohr mit Chlorkalzium anfügt; allerdings hat man dann bei jeder Verbrennung zwei Wägungen mehr auszuführen. Man müßte dieses Chlorkalziumrohr, was sehr gut möglich ist, von so kleinen Ausmessungen und daher geringem Gewicht wählen, daß man es mit dem Natronkalkrohr zusammen auf die Waage legen kann.

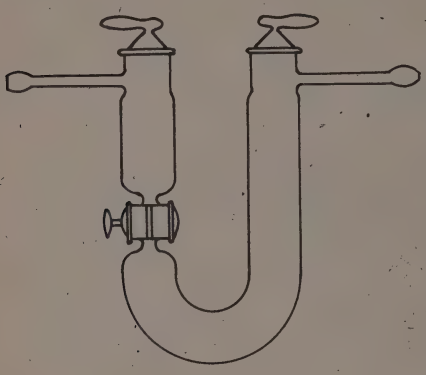

Abb. 5

Endlich kann man sich dadurch helfen, daß man den einen Schenkel des U-Rohres mit einer Einschnürung versieht, die einen eingeschliffenen Glashahn trägt (s. Abb. 5). Die kleinere Abteilung wird dann mit Chlorkalzium gefüllt und der Zwischenhahn nur während der Verbrennung geöffnet. Außerdem noch ein nicht gewogenes Chlorkalziumrohr zum Schutze gegen etwa von rückwärts eintretende Feuchtigkeit einzuschalten, hat sich als überflüssig erwiesen, da während der ganzen Verbrennung ein lebhafter Gasstrom durch die Apparate streicht, der ein Eindringen von Feuchtigkeit von dieser Seite verhindert.

Am Schluß wird eine kleine, mit etwa 0,1%iger Palladiumchlorürlösung gefüllte Waschflasche angeschlossen, die die Stärke des den ganzen Apparat durchlaufenden Gasstroms zu erkennen gestattet. Das in die Palladiumchlorürlösung eintauchende Rohrende muß eine so große Öffnung haben, daß aus ihm Gasblasen in möglichst derselben Größe austreten, wie aus dem in die Schwefelsäure des Trockenturmes eintauchenden Rohr. Dieses Rohr muß jedoch eine etwas größere Öffnung haben, als das Rohr in der Palladiumchlorürlösung, weil die bei gleichem Druck durch die schwerere Flüssigkeit strömenden Gasblasen aus hier nicht weiter zu erörternden physikalischen Gründen kleiner sind, als die durch die leichtere Flüssigkeit perlenden.

Durch eine Trübung der Palladiumchlorürlösung wird angezeigt, daß die Verbrennung unvollkommen war und Kohlenoxyd in die Waschflasche gelangt ist. Solche Analysen sind als unbrauchbar zu verwerfen.

Die Palladiumchlorürlösung wird zweckmäßig wie folgt hergestellt: Man übergießt etwa 1 g käufliches, reines Palladiumchlorür (Merck) mit etwa 100 ccm kaltes Wasser, läßt unter oft wiederholtem Umschütteln einige Zeit stehen und filtriert von der Flüssigkeit je nach Bedarf klar, für jedes Fläschchen etwa 15 ccm. Die ursprüngliche Lösung wird, solange noch ungelöstes Palladiumchlorür vorhanden ist, mit kaltem Wasser wieder aufgefüllt. Mit einem Gramm Palladiumchlorür reicht man eine sehr lange Zeit aus.

Hat sich bei einer mißglückten Verbrennung einmal die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Palladium geschwärzt oder getrübt, so ist sie sofort in das Vorratsgefäß zurückzufiltrieren, das Fläschchen zu reinigen und neu zu füllen. Oft erscheint die Flüssigkeit klar, während sich an ihrem oberen Rande ein schwarzer Ring abgelagert hat, der natürlich nur in einem blanken Gefäß sichtbar wird, besonders wenn man es etwas neigt. Ein solcher Rand ist natürlich ebenfalls sorgfältig zu beseitigen.

Geringe Spuren verbrannter Gase, gewöhnlich Kohlenoxyd, werden bei schnellem Gasstrom nicht immer sicher durch Trübung der Flüssigkeit selbst oder durch den schwarzen Rand angezeigt, wohl aber, wenn man das untere Ende des Glasröhrchens, aus dem die Gase die Waschflasche verlassen, durch einen Tropfen verschließt, indem man das ganze Gefäß einige Male stark hin und her schüttelt; dieser Tropfen steigt dann während der Verbrennung in dem Röhrchen auf und nieder und trübt sich selbst bei den geringsten Spuren von Kohlenoxyd, das von allen in Betracht kommenden Gasen am schwersten angezeigt wird.

Alle Rohre der bis jetzt beschriebenen Apparate, die durch Gummischlauch miteinander verbunden werden, haben genau die gleiche Weite, so daß man nur eine Sorte Schlauch nötig hat und nie in die Verlegenheit kommen kann, ein enges mit einem weiten Rohr verbinden zu müssen.

Der zur Verbindung der Apparate bestimmte Schlauch ist vor dem ersten Gebrauch in kurzen Enden bei 100° zu trocknen und dann dauernd im Exsikkator aufzubewahren. Da trockner Gummischlauch aus der Luft von außen Feuchtigkeit aufnimmt und gelegentlich nach innen wieder abgibt, so sind die Apparate stets so zu verbinden, daß sich die Glasrohre im Schlauch unmittelbar berühren.

Gut getrockneter Gummischlauch läßt sich nur schwer über die Glasrohre ziehen und noch schwerer nach beendeter Verbrennung wieder entfernen, so daß das Auseinandernehmen der Apparate manchmal zur Qual wird. Diesem Übelstand wird, wie schon mehrmals kurz erwähnt, dadurch abgeholfen, daß die Enden der Glasrohre an den Apparaten etwas zugespitzt und hinter der stumpfen Spitze zu einer Olive aufgeblasen werden; natürlich darf die lichte Weite der Rohre dadurch nur so weit verengert werden, daß man zur Reinigung noch immer bequem mit zusammengerolltem Filtrierpaier hineingelangt. Selbst ein ganz trockner und verhältnismäßig enger Gummischlauch läßt sich auf so zubereitete Rohre bequem aufschieben, zumal wenn man das betreffende Ende einige Augenblicke zwischen den trocknen Händen rollt, umgekehrt macht auch das Abziehen der Schläuche ebensowenig Schwierigkeit.

Dort, wo zwei Apparate unmittelbar miteinander verbunden werden sollen, müssen im Innern des Schlauches die Ansatzröhrchen Glas an Glas stoßen, auch darf der Gummischlauch nur so lang sein, daß er eben über die Olive hinüberreicht und sich unmittelbar dahinter glatt und eng an das Glasrohr anschmiegt.

Da die Absorptionsapparate sämtlich durch eingeschliffene Glasstopfen luftdicht abgeschlossen werden und da sie ohne Neufüllung für zwanzig bis dreißig, auch wohl mehr Verbrennungen ausreichen, so füllt man sie am besten schon vor der ersten Wägung mit Sauerstoff; man hat es dann, wie auch bei späteren Verbrennungen, nicht mehr nötig, am Schluß der Verbrennungen den Sauerstoff durch Luft zu ersetzen, sondern man wägt die Apparate immer mit Sauerstoff gefüllt. Auf diese Weise wird auch ein zweiter Trockenapparat und Gasbehälter für die Luft, die den Sauerstoff nach der Verbrennung wieder zu ersetzen hat, überflüssig. Sorgfältig aufbewahrte und verschlossen gehaltene Chlorkalziumrohre und Natronkalkapparate behalten monatelang ihr

Gewicht. Ein Beweis dafür, daß der Sauerstoff nicht hinaus diffundiert und keine Luft eingetreten ist. Die durch den Fortfall des Ersatzes von Sauerstoff durch Luft bei den einzelnen Verbrennungen sich ergebende Zeitersparnis ist bedeutend.

Bei allen Apparaten mit Ausnahme des ersten Chlorkalziumrohres, aus dessen Kugel nach der Wägung sich fast immer etwas Wasser herausschleudern läßt, ist daher das Endgewicht nach der Verbrennung gleich das Anfangsgewicht für eine neue; die Gewichte sind demnach nur nachzuprüfen, was wiederum eine Zeitersparnis bedeutet.

Durch ein frisch gefülltes Chlorkalziumrohr läßt man wie üblich, um etwa beim Erhitzen entstandenen Ätzkalk unschädlich zu machen, einen langsamen Strom von Kohlensäure gehen. Nachdem man, wie schon erwähnt, die eingeleitete Kohlensäure einige Stunden bei geschlossenen Hähnen hat einwirken lassen, ersetzt man sie nicht durch Luft, sondern gleich durch Sauerstoff, wobei man auch, wenn erst die Kohlensäure zur Hauptsache vertrieben ist, frisch gefüllte Natronkalkapparate vorschalten kann.

Es muß zum Schluß noch an die alte Liebigsche Beobachtung erinnert werden, daß der unmittelbar nach der Verbrennung auf die Waage gebrachte Kaliapparat während der ersten Viertelstunden oft um mehr als 5 mg zunimmt; diese Zunahme wird bekanntlich von Liebig durch die Verdichtung von Wasserdampf auf der Außenoberfläche erklärt. Das ist aber jedenfalls nicht der einzige Grund, vielmehr ist das schwankende Gewicht, übrigens und vielleicht in noch höherem Maße auch des Chlorkalziumrohres, von der schwankenden Temperatur der Apparate abhängig.

Dieser Übelstand zeigt sich bei den Natronkalkapparaten in noch höherem Maße, denn der Temperaturausgleich geht in dem mit Flüssigkeit gefüllten Liebigschen Kaliapparate verhältnismäßig schnell vor sich, während ein durch die ganze Masse, vielleicht durch heftige Kohlensäureabsorption warm gewordener, mit festem Stoff gefüllter Natronkalkapparat dazu naturgemäß längere Zeit gebraucht, weil der durch Strömung verursachte Ausgleich wegfällt.

Streng genommen sollen daher alle Wägungen nicht nur bei annähernd der gleichen Temperatur ausgeführt werden, die Ap-

parate müssen auch durch und durch diese Temperatur angenommen haben. Das ist namentlich im Winter dann kaum zu erreichen, wenn die Apparate während der Nacht in ungeheiztem Zimmer standen und kurz nach erfolgter Heizung, wenn wohl das Zimmer, aber noch nicht die Apparate völlig durchwärmt sind, auf die Waage gebracht werden. Auch die Waage muß bereits die Temperatur des Zimmers angenommen haben.

Man wird die Apparate daher am besten dauernd neben der Waage in dem möglichst gleichmäßig warm gehaltenen, im Winter auch während der Nacht geheizten Wägezimmer aufbewahren und die Wägung möglichst nicht gleich nach der Verbrennung, sondern am besten erst am nächsten Morgen, wo sich der Temperaturausgleich sicher vollzogen hat, vornehmen. Haben die Apparate über Nacht im ungeheizten Zimmer gestanden, so bedarf es je nach dem Temperaturabfall bis drei Stunden und darüber, um zu konstantem Gewicht bei mittlerer Temperatur zu gelangen. Man kann diesem Übelstand auch im ungeheizten Zimmer einigermaßen begegnen, wenn man die Apparate über Nacht in geeigneten Vorrichtungen, z. B. in doppelten, innen und außen dick mit Filz beschlagenen Kästen aufbewahrt und sie so vor starker Abkühlung schützt.

Hat man keine Zeit, mit der zweiten Wägung bis zum nächsten Morgen zu warten, so kommt man erfahrungsgemäß annähernd zu den gleichen Werten, wenn man die Wägung eine halbe Stunde nach der Verbrennung vornimmt. Da es aber auf jeden Fall sicherer ist, diese Wägungen am nächsten Morgen noch einmal nachzuprüfen, so sollte man sich unter allen Umständen, um sofort neue Analysen ausführen zu können, einen doppelten Satz Absorptionsapparate bereit halten und die endgültige Wägung erst vornehmen, wenn die Apparate die Temperatur der Umgebung angenommen haben.

Kurz vor jeder Wägung ist immer einer der eingeschliffenen Glasstopfen der Absorptionsapparate für einen Augenblick zum Ausgleich des etwa verschiedenen Luftdruckes zu lüften, ohne daß man dabei die Apparate länger als nötig mit der warmen Hand berührt. Man fasse sie vielmehr möglichst nur mit zwei Fingern an dem Hahnstück an, dessen Kücken man drehen will.

Zu ungenauen Gewichten kann man endlich kommen, wenn man die Apparate, kurz bevor man sie auf die Waage setzt, mit

einem seidenen Tuch oder dgl. abwischt, weil dabei statische Elektrizität erzeugt wird, die das regelrechte Schwingen der Waage störend beeinflußt. Am besten ist es, wenn man die Apparate peinlich sauber hält, möglichst vor Staub geschützt aufbewahrt und kurz vor dem Wägen nicht mehr abwischt.

Das, wie schon S. 6 beschrieben, ausgewaschene und mit Filtrierpapier ausgewischte, mit destilliertem Wasser nachgespülte und unten mit einem weichen Bauwolltuch abgetrocknete Verbrennungsrohr wird in dem Verbrennungsgestell dadurch völlig getrocknet, daß man es wie bei einer Verbrennung mit dem Sauerstoffbehälter und den Trockenapparaten verbindet und einen langsamen Sauerstoffstrom hindurchleitet, während man bei aufgesetzten Dächern mit den gleichmäßig verteilten Brennern und dem Flammenrohr auf etwa 2—300° erhitzt. Die etwa notwendigen, mit Bleisuperoxyd oder Silber beschickten Absorptionsschiffchen werden schon vor Beginn des Erhitzens in den vorderen Teil des Rohres an die richtige Stelle geschoben und mitgetrocknet. Da lufttrockenes Bleisuperoxyd meist beträchtliche Mengen Feuchtigkeit enthält, die es nur langsam und bei ziemlich hoher Temperatur vollständig abgibt, muß der vordere Teil des Rohres längere Zeit bis auf 320° erhitzt werden. Diese starke Erhitzung ist ferner aus einem später beschriebenen Grunde, s. S. 42, notwendig.

Die vordere Öffnung des Rohres wird dabei, wenigstens zum Schluß, während das Rohr noch heiß ist, mit einem Chlorkalziumrohr und am besten mit dem gleichen Stopfen, der später auch bei der Verbrennung benutzt wird, verschlossen. Nachdem das getrocknete Rohr im Sauerstoffstrom erkaltet ist, ist es zur Verbrennung fertig.

Auch auf die Beschaffenheit und das Trocknen des hinteren Stopfens ist zu achten; er ist dadurch immer mitzutrocknen, daß man auch den hinteren Teil des Rohres genügend warm werden läßt, nämlich so warm, wie er auch bei der Verbrennung wird. Da bei langem Gebrauch Gummi- und Korkstopfen porös, rissig und brüchig werden, auch zusammenschrumpfen, so kann sich im Stopfen selbst, wie auch zwischen Stopfen und Glaswand Feuchtigkeit ansammeln, die bei nicht genügend hohem und langem Erhitzen zurückbleibt; sie muß noch während der Ver-

brennung in das vordere Chlorkalziumrohr getrieben werden, was nicht immer leicht gelingt.

Es kann dem, der die Methode zum erstenmal benutzt, namentlich aber beim Unterricht, nicht dringend genug empfohlen werden, den neu zusammengebauten Apparat durch einen Blindversuch zu prüfen, indem man wie bei einer Verbrennung, aber ohne Substanz verfährt, d. h. mit gewogenen Absorptionsapparaten ein bis zwei Stunden einen mäßigen Sauerstoffstrom durch das erhitzte Rohr hindurchleitet; die Gewichtzunahme des Chlorkalziumrohres darf dabei 2, und die Gewichtzu- oder -abnahme der Natronkalkapparate ½ mg nicht überschreiten.

Übermäßige Gewichtzunahme des Chlorkalziumrohres beruht gewöhnlich auf ungenügendem Austrocknen des Verbrennungsrohres, namentlich der Bleisuperoxydschiffchen, ferner auf der schlechten Beschaffenheit oder dem sorglosen Aufbewahren der Stopfen für das Verbrennungsrohr oder der Erschöpfung, d. h. zu großer Feuchtigkeit oder Unsauberkeit des hinteren Chlorkalziumrohres.

Gewichtabnahme der Natronkalkapparate kann eintreten, großen Feuchtigkeitsgehalt des vorderen Chlorkalziumrohres entstehen, denn ein scharf getrockneter Luftstrom führt schon aus mäßig feuchtem, scheinbar ganz trockenem Chlorkalzium Feuchtigkeit mit. Das gleiche geschieht durch Chlorkalziumstaub im zweiten Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres. Beim Stehen an der Luft zieht dieser Staub Feuchtigkeit an und gibt sie ebenfalls an den trockenen Gasstrom während der Verbrennung ab.

Gewichtzunahme der Natronkalkapparate kann eintreten, wenn das Chlorkalzium des am Ende der ganzen Apparatur befindlichen Natronkalkapparates oder des mitgewogenen besonderen Chlorkalziumrohres zu feucht geworden ist und Feuchtigkeit abgibt, oder wenn es sich am Ansatzrohr des zweiten Natronkalkapparates oder des daran angeschlossenen Chlorkalziumrohres Chlorkalziumstaub befindet. Die entsprechenden Ansatzröhrchen sind vor der Verbrennung mit der Lupe zu prüfen, man findet dann oft einzelne Körnchen, die nicht selten zu kleinen Tröpfchen zerflossen sind.

An Stelle des Blindversuches kann man auch durch die Analyse eines leicht zu verbrennenden und leicht rein zu beschaffenden Stoffes, z. B. von Rohrzucker, die einwandfreie Beschaffen-

heit des Apparates prüfen; das soll auch dann vorgenommen werden, wenn, was selbst dem geschickten und erfahrenen Arbeiter zustoßen kann, eine Analyse unerklärlicherweise aus der Reihe fällt. Die Klippen, woran eine Elementaranalyse nicht nur nach dieser Methode, sondern überhaupt, scheitern kann, sind so zahlreich und oft durch so leicht zu übersehende Kleinigkeiten bedingt, daß es nicht selten großen Scharfsinns und nicht erlahmender Geduld bedarf, um die Ursache einer Fehlanalyse zu finden. Es ist ein Vorteil des vereinfachten Verfahrens, daß die ganze Apparatur klar und einfach ist, und daß sich die eigentliche Verbrennung dem Auge sichtbar vollzieht. Endlich kann auch ein etwa verbleibender Rückstand, z. B. nicht vermutete Asche, bemerkt und näher geprüft werden.

Man sieht ohne weiteres, daß für den Aufbau der Apparate und für die Ausführung der Analyse ein besonderer Verbrennungstisch oder gar ein besonderes Verbrennungszimmer gänzlich überflüssig ist. Immerhin beansprucht der ganze Apparat, auf dem gewöhnlichen Arbeitstisch aufgebaut, doch eine Länge von anderthalb bis zwei Metern. Dieser Raum steht aber nicht immer zur Verfügung, besonders wenn der Apparat, was am wünschenswertesten ist, dauernd fertig zum Gebrauch aufgestellt bleiben soll.

Dennstedt und Mitarbeiter haben daher ein tragbares Universalstativ entwickelt, das sich an beliebigem Orte aufstellen und nach Gebrauch wieder beiseite setzen läßt. Wie sich aus der Abbildung 14 auf S. 53 ergibt, vereinigt es sämtliche Apparate auf einem sehr engen Raum.

Auf einer schweren, gußeisernen Platte stehen fest eingeschraubt zwei Rohre, die oben mit zwei flachen, nebeneinander laufenden eisernen Schienen und etwa in halber Höhe mit einem waagerechten Gasrohr verbunden sind.

Die beiden senkrechten Rohre tragen oben die beiden eisernen Seitenbleche des schon auf S. 5 beschriebenen und auf S. 44 abgebildeten, einfachen Verbrennungsgestelles mit den entsprechenden Ausschnitten zur Aufnahme der eisernen Schienen für das Verbrennungsrohr und die Dächer. Auf der dicht darunter liegenden, doppelten Längsschiene laufen die Brenner und das Flammenrohr wie bei dem auf S. 52 Abb. 14 beschriebenen und abgebildeten festen Gestell, nur tragen die Brenner hier kein

seitlich gebogenes Schlauchansatzstück, sondern es verläuft in grader Linie nach unten, höchstens ein wenig schräg gebogen, weil sich so der Schlauch am einfachsten, ohne zu knicken, in Bogen legt, und man beim Bewegen der Brenner so am wenigsten vom Schlauch behindert wird. Aus demselben Grunde sind die Schlauchansatzstücke am mittleren Gasrohr — man bedarf deren vier, für die später zu beschreibende Stickstoffbestimmung noch einen fünften, der aber nach der entgegengesetzten Richtung weist — im schrägen Winkel nach oben geneigt. Der Ansatzstutzen für die Gaszuleitung zeigt nach unten. Das ganze Gasrohr läßt sich übrigens um seine Längsachse drehen und somit auch anderen Verhältnissen anpassen.

Ein drittes eisernes Rohr, das sich seitlich, nahe der einen Ecke der Grundplatte befindet, auf der Zeichnung links, trägt in einer Höhe von etwa 32 cm ein eisernes Kreuz mit federnden Armen zur Aufnahme des Trockenturmes. Die Druckflasche steht auf einem, am Ende des senkrechten Rohres angebrachten, zweiten eisernen Kreuz, etwa 75 cm vom Fußboden. Die Sauerstoffflasche hat ihren Platz auf der eisernen Grundplatte.

An dem in der Abbildung rechts stehenden Rohr ist unterhalb der eisernen Stütze rechtwinklig ein Eisenstab mit einem kleinen Holztisch zur Aufnahme verschiedener Geräte angebracht. Auf dem Tisch befindet sich ein senkrechter Eisenstab, an dem sich an einer Klemme der waagerechte Balken für die Absorptionsapparate und eine federnde Klemme für das Palladiumfläschchen befinden.

Ein Haken an dem senkrechten Rohre dient zum Anhängen der Tiegelzange usw.

Der ganze Apparat kann an beliebiger Stelle im Laboratorium aufgestellt werden, auch so, was ein besonderer Vorzug ist, daß er an allen Seiten freisteht und zugänglich ist.

II. Das Verfahren

Das Verfahren besteht allgemein gesagt darin, daß die Dämpfe der allmählich vergasenden Substanz mit der zur Verbrennung m e h r als ausreichenden Menge Sauerstoff über das glühende Platin geleitet werden. Dabei darf niemals, auch nicht für einen Augenblick Sauerstoffmangel eintreten, weil sonst unverbrannte

Dämpfe das Platin überschreiten und im vorderen Teile des Rohres, selbst wenn hier nachträglich Sauerstoff im Überschuß hinzutritt, nicht mehr vollständig verbrannt werden. Ist dieser, übrigens leicht zu vermeidende Fall, der sich durch Schwärzung der vorgelegten Palladiumchlorürlösung kennzeichnet, eingetreten, so ist die Analyse unbrauchbar, man führt sie nur zu Ende, um das Rohr für die nächste Verbrennung vorzubereiten. Nur bei unvorsichtigem Erhitzen und nur unter besonderen Umständen und mit gewissen Stoffen kann es geschehen, daß sich die brennbaren Dämpfe in einer langen Rohrstrecke in dem Verhältnis mit Sauerstoff mischen, daß dieser annähernd zur völligen Verbrennung ausreicht. Dann kann es auch zu kleinen Verpuffungen kommen, wobei gewöhnlich nur das hintere Chlorkalziumrohr herausgedrückt wird. Verfährt man jedoch genau nach der Vorschrift, so sind solche Unfälle ausgeschlossen, denn sie können nie eintreten, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Raum, wo die Bildung explosiver Gemische überhaupt möglich ist, nämlich zwischen Substanz und glühendem Platinstern, möglichst klein ist, d. h. also wenn man mit dem zu verbrennenden Stoffe so nahe an den Kontaktstern rückt, wie seine Flüchtigkeit es nur immer gestattet. Es muß dabei natürlich die Vergasung immer nur ganz langsam vor sich gehen, denn sonst kann sich sogar jenseits des Platinsternes ein explosives Gemisch bilden. Tritt das ein, wozu allerdings ein hoher Grad von Unachtsamkeit gehört, so kann die Explosion so heftig werden, daß das Rohr zersprengt wird.

Bei sehr flüchtigen Stoffen, die im Einsatzröhrchen verbrannt werden, ist diese Gefahr noch viel weniger zu fürchten. Bei diesen füllt man den nicht vom Schiffchen eingenommenen Raum des Einsatzrohres mit unveränderlichen Stoffen, am besten mit porösem Quarz, s. S. 38, vollständig aus und verkleinert dadurch den Raum, wo sich ein explosives Gemisch bilden kann. Um die Verbrennung möglichst schon im Innern des Einsatzrohres vor sich gehen zu lassen, läßt man den eingeschnittenen Platinstern etwas in das Einsatzrohr hineinragen.

Wer so unachtsam ist, daß ihm unverbrannte Dämpfe in solcher Menge über das Platin gehen, daß es dort sogar zu einer Abscheidung von Ruß kommt, was übrigens nur bei hochmolekularen, unzersetzt flüchtigen Stoffen, die in kleinem Gasvolumen

eine große Menge Kohlenstoff enthalten, möglich ist, der erleidet in der immerhin etwas schwierigen und umständlichen Reinigung des verschmutzten Rohres, vielleicht auch der vorgelegten Absorptionsapparate, gerechte Strafe. Man glühe dann aber nicht etwa das ganze Rohr durch, wie das bei der Verbrennung mit Kupferoxyd üblich ist, sondern man wasche es nach Entfernung des Inhalts mit Alkohol aus und wische mit Filtrierpapier sorgfältig nach.

1. Die einfache Sauerstoffzuführung

Mit dem bis jetzt beschriebenen Apparate lassen sich alle organischen Verbindungen, seien sie leicht oder schwer, mit oder ohne Zersetzung flüchtig, durchaus zuverlässig verbrennen, nur

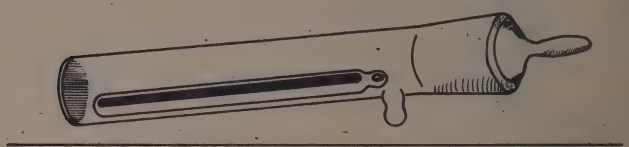

Abb. 6

hat man das Verfahren den bekannten oder leicht festzustellenden Eigenschaften des zu verbrennenden Stoffes anzupassen. Es genügt, eine kleine Menge davon in einem Reagensglas über freier Flamme zu erhitzen, um zu sehen, ob die Substanz leicht oder schwer, mit oder ohne Zersetzung schmelzbar, sublimierbar oder flüchtig ist, ob sie sich lebhaft zersetzt oder gar verpufft oder explodiert. Es verlangt sehr wenig Erfahrung, den dabei gemachten Beobachtungen das einzuschlagende Verfahren anzupassen.

Der Platinstern liegt gewöhnlich etwa in der Mitte des Verbrennungsrohres, der vordere Raum bleibt leer oder er nimmt bei stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltigen Stoffen die noch zu beschreibenden Absorptionsmittel auf.

Die Substanz wird mit einem Wägegläschen der in Abb. 6 abgebildeten Form in einem etwa 7 cm langen Porzellanschiffchen, Griff nach vorn, abgewogen und getrocknet. Man wägt zuerst das Wägeglas mit Schiffchen, füllt die Substanz etwa 0,2 g, ein, wägt wieder und trocknet bis zum konstanten Ge-

wicht im Exsikkator über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd oder im Trockenschrank bei 100°

Das Wägegläschen wird im Exsikkator stets offen aufbewahrt und nur geschlossen, wenn man es herausnimmt, z. B. um es auf die Waage zu stellen. Es muß dann erst einige Minuten auf der Waagschale stehen, um durch Adsorption von Feuchtigkeit auf konstantes Gewicht zu kommen.

Die gewogene Substanz wird im geschlossenen Wägegläschen zum Verbrennungsrohr gebracht, das, wie schon beschrieben, getrocknet und mit den Absorptionsapparaten versehen ist.

Man öffnet das Verbrennungsrohr, indem man den hinteren Stopfen mit dem Chlorkalziumrohr, das man dann unbesorgt beiseite legen oder loslassen kann, herausnimmt, zieht mit einer Pinzette das Porzellanschiffchen am Griff aus dem Wägeglas, führt es in das Verbrennungsrohr ein und schiebt es mit einem dicken, genügend langen und vorn zu einem flachen Kopf ausgedrückten Glasstab, bis in die Nähe des Kontaktsternes. Bei schwer, d. h. erst bei hoher Temperatur zersetzlichen Stoffen kann man das Schiffchen dem Platinstern bis auf etwa 8 cm nähern, bei leichter zersetzlichen, bleibt man entsprechend weiter ab, 12 cm und darüber. Nachdem man den Glasstab zurückgezogen und das Chlorkalziumrohr mit dem Stopfen wieder fest eingesetzt hat, ist das Rohr auf Dichtigkeit zu prüfen.

Nur während des Einsetzens hat die Substanz Gelegenheit, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen; man verfahre daher, um diese Zeit abzukürzen, möglichst schnell.

Man beginnt mit dem Durchleiten des Sauerstoffes, den man unter einem Druck von etwa 60—70 cm stehen läßt — die Druckflasche ist dementsprechend zu heben, auf dem Universalstativ hat sie schon den richtigen Stand — schließt, wenn der Gasstrom im Gange ist, den zweiten Hahn des vordersten Chlorkalziumrohres oder Natronkalkapparates und wartet kurze Zeit, bis sich der Druck im Rohr mit dem vor dem Trockenturm ausgeglichen hat. Wenn nach kurzer Zeit das Durchtreten von Gasblasen durch die Schwefelsäure des Trockenturmes vollständig aufhört, dann ist der Apparat dicht.

Ehe man den Apparat unter Druck setzt, hat man sich zu überzeugen, daß die Glasstopfen an den Absorptionsapparaten fest eingesetzt sind, sie werden sonst durch den Überdruck em-

porgehoben oder gar weggeschleudert. Das tritt namentlich ein, wenn die Stopfen mit zu viel und zu dünnflüssigem Fett eingerieben sind; es genügt für dichten Schluß ein Fetthauch.

Man achte darauf, daß man niemals, während der geschlossene Apparat unter Druck steht, die Verbindung zwischen Trockenturm und Sauerstoffbehälter löst, z. B. wenn die Sauerstoffflasche ausgewechselt oder neu gefüllt werden soll. Man schließe vielmehr immer zuerst den am unteren Gefäße des Trockenturmes befindlichen Glashahn. Bevor dieser Hahn wieder geöffnet wird, muß der Überdruck nach vorn, d. h. durch die Absorptionsapparate ausgeglichen sein, weil sonst die Schwefelsäure in den hinteren Verbindungschlauch gedrückt wird. Geschieht das trotzdem einmal, so ist der Schlauch durch einen neuen zu ersetzen, weil er auch trotz allem Auswaschen kohlenstoffhaltige Gase abgeben kann.

Hört bei der Prüfung auf Dichtheit das Durchtreten von Gasblasen im Trockenturme nicht auf, so ist die undichte Stelle aufzusuchen, in der Art, daß man zunächst den dem Verbrennungsrohr zugewandten Hahn des hinteren Chlorkalziumrohres schließt und nun beobachtet, ob die Gasblasen verschwinden. Ist das nicht der Fall, so liegt die Undichtheit im Trockenturm oder im hinteren Chlorkalziumrohr und muß aufgesucht und beseitigt werden, obwohl eine undichte Stelle hier nur einen Verlust an Sauerstoff bedeutet. Es wird aber dadurch auch die Beurteilung des Sauerstoffstroms erschwert oder unmöglich gemacht.

Ist der hintere Teil des Apparates dicht, so schließt man, während der Sauerstoffstrom durch den Apparat streicht, den äußeren Hahn am vordersten Chlorkalzium- oder Natronkalkrohr. Hören nach kurzer Zeit die Gasblasen im Schwefelsäurebehälter des Trockenturmes auf, so ist der ganze Apparat dicht und es kann mit der Verbrennung begonnen werden. Trifft das aber nicht zu, so schließt man den dem Verbrennungsrohr zugewandten Hahn des ersten Chlorkalziumrohres, um, wenn dann die Gasblasen aufhören, ihn wieder zu öffnen und ebenso mit dem nächsten Hahn zu verfahren usw., bis man die Undichtheit gefunden und beseitigt hat.

Man kann nach dieser Prüfung, um ganz sicher zu gehen, zum Schluß auch noch, während der Sauerstoffstrom das Rohr durchfließt, erst den äußeren Hahn, also den dem Palladium-

fläschchen nächsten, schließen und dann den Hahn am Schwefelsäurebehälter des Trockenturmes. Man läßt den ganzen Apparat mindestens 5 Minuten unter Druck stehen und öffnet dann wieder den geschlossenen Hahn des Chlorkalziumrohres; einige Zeit muß ein lebhafter Gasstrom durch die Palladiumlösung gehen.

Wenn man die Apparate vorschriftsmäßig vorbereitet und zusammengesetzt hat, treten kaum Undichtigkeiten auf. Tritt der Fall jedoch wirklich einmal ein, so liegt die Schuld gewöhnlich an den Schläuchen zwischen den Absorptionsapparaten. Zu dicker Schlauch platzt leicht am Rande auf und bildet dort auf dem Rohr einen dreieckigen Schlitz, durch den die Luft eindringen kann. Vorzuziehen ist ein dünnwandiger Schlauch ohne Naht, der sich leicht über die Oliven der Ansatzröhren schieben läßt und sich dahinter wieder fest zusammenzieht.

Bei der Prüfung des zusammengesetzten Apparates auf dichten Schluß achte man darauf, daß der die Druckflaschen verbindende Schlauch, der keine übermäßige Länge haben soll, sich nicht etwa knickt oder in einen zu scharfen Bogen legt. Es kann auch vorkommen, daß, wie schon früher geschildert wurde (s. S. 2), Sauerstoff in solchen Bogen tritt und dort zurückbleibt. In allen diesen Fällen ist das Nachfließen des Wassers und damit ein regelmäßiges Austreten des Sauerstoffs erschwert. Der Apparat scheint zwar bei der Prüfung dicht zu sein, beginnt man jedoch mit der Verbrennung, so strömt kein Sauerstoff nach und die Substanz geht unverbrannt über das Platin. In einem solchen Fall muß daher der Druckschlauch, bevor man mit der Verbrennung beginnt, geradegelegt und die etwa zurückgebliebene Luft durch Streichen mit den Fingern nach oben, d. h. nach der Druckflasche hin entfernt werden. Ist diese Operation während einer Verbrennung vorzunehmen, so muß der Glashahn am Schwefelsäurebehälter des Trockenturmes geschlossen werden, damit nicht plötzlich ein starker Gasstrom durch den Apparat gejagt wird.

Ist nunmehr alles in Ordnung, so beginnt man mit dem Durchleiten des Sauerstoffs. Man kann die Geschwindigkeit des Gasstromes an zwei Stellen beobachten, einmal im Schwefelsäurebehälter des Trockenturmes und zweitens im Palladiumfläschchen. Sind die beiden Öffnungen der in die Flüssigkeit eintauchenden Rohre in der schon beschriebenen Weise (s. S. 16) aufeinander

eingestimmt, so wird vor Beginn der Verbrennung auch die Anzahl der Blasen ungefähr gleich groß sein. Sobald aber der Verbrauch an Sauerstoff und die Bildung von Wasser und Kohlensäure beginnt, wird der vordere Gasstrom entsprechend erlahmen; man hat daher in dem Unterschiede der Gasgeschwindigkeit hinten und vorn einen Maßstab für den Verlauf der Verbrennung. Bei stickstoffhaltigen Stoffen ist zu berücksichtigen, daß der größte Teil des Stickstoffs bei der Verbrennung gasförmig entweicht, so daß das austretende Gas durch ihn vermehrt wird.

Man regle im allgemeinen so, daß der Gasstrom in der Palladiumlösung annähernd gleich bleibt, wobei er unter Umständen in der Schwefelsäure des Trockenturmes sehr lebhaft wird. Man kann jedoch hier die Geschwindigkeit ohne Gefahr auf 80 ccm in der Minute treiben, vorübergehend und im Notfalle auch noch stärker, sogar soweit, daß man die einzelnen Blasen kaum noch deutlich voneinander unterscheidet. Die mit trocknen Mitteln gefüllten Absorptionsapparate sind auch dem stärksten Gasstrom gewachsen im Gegensatz zu den mit Flüssigkeit gefüllten.

Um ein für allemal eine Vorstellung über die Gasmenge, die bei bestimmter Blasenzahl durch einen zusammengestellten Apparat hindurchgehen, zu bekommen, ist es zweckmäßig, die hindurchtretenden Gasmengen bei verschiedener Geschwindigkeit aufzufangen und zu messen.

Man steigere bei der Verbrennung die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes nicht übermäßig, sondern nur dann, wenn eine etwa durch unvorsichtiges Erhitzen zu starke Vergasung der Substanz eingetreten ist. Man wende jedoch, woran immer wieder erinnert werden muß, nur dann eine sehr große Geschwindigkeit an, wenn man die Methode sicher beherrscht. Folgender Grundsatz muß stets beachtet werden: Die Vergasung der Substanz hat man nach der Stärke des Sauerstoffstromes einzustellen, nicht aber umgekehrt den Sauerstoffstrom nach der Stärke der Vergasung; denn den Sauerstoffstrom kann man sofort in jeder Sekunde mäßigen oder verstärken, man hat ihn völlig in der Hand, nicht aber ebenso die Vergasung einer Substanz, deren Eigenschaften bei hoher Temperatur vielleicht nicht einmal genau bekannt sind.

Man bedenke ferner, daß bei den unzersetzt flüchtigen Stoffen für gleiche Raumteile des Dampfes je nach der Größe des Mole-

küles eine sehr verschiedene Menge Sauerstoff notwendig ist. So braucht beispielsweise 1 Raumteil Methylalkohol nur 1½ Raumteile Sauerstoff, 1 Raumteil Naphthalin aber 12mal und gar 1 Raumteil Anthracen 16½mal soviel Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung. Bei hochmolekularen Stoffen hat man daher die Vergasung vorsichtiger auszuführen.

Man regelt den Sauerstoffstrom mit dem Quetsch- oder Glashahn zwischen Sauerstoffbehälter und Trockenturm. Hat der Quetschhahn ein feines Gewinde, so läßt sich der Gasstrom in jeder beliebigen Stärke einstellen. Benutzt man einen Glashahn, so erreicht man eine noch feinere Einstellung, wenn man die Durchbohrung des Kückens nach beiden Seiten hin mit einer scharfkantigen feinen Feile keilförmig erweitert, so daß beim Öffnen des Hahns erst ein feiner, dann sich mehr und mehr erweiternder Spalt über die Öffnung des Rohres tritt.

Hat man sich nach dem Einbringen der Substanz davon überzeugt, daß die ganze Apparatur dicht schließt, und ist der Sauerstoffstrom angemessen eingestellt, so entzündet man den mit einem Spaltaufsatz versehenen Brenner unter dem Kontaktstern erst mit kleiner Flamme und verstärkt diese dann allmählich derart, daß der hintere Teil des Sternes hellrot glühend wird. Das dann darübergestellte Dach muß hinten ungefähr mit dem Sterne abschneiden, so daß es also möglichst weit von dem Schiffchen entfernt bleibt. Für die meisten Stoffe genügt es, wenn der hintere Teil des Kontaktsternes lebhaft glüht. Es gibt aber auch schwerer verbrennliche Gase und Dämpfe, z. B. Methan abgebende und halogenhaltige aromatische Verbindungen u. a., die erst bei sehr starker Hitze zerfallen und vollkommen verbrennen; man achte darauf, daß das Rohr mindestens an dieser Stelle scharf an der Rinne anliege und erhitzt es mit einem guten Teklubrenner. Man bringe den ganzen Platinstern zur hellen Rotglut und benutze die schon S. 9 beschriebene, mehrfach eingeschnittene Form.

Unmittelbar nach Entzünden des mittleren Brenners — nämlich der eigentlichen Verbrennungsflamme — stellt man den Vergasungsbrenner ohne Spalt vorläufig mit einer kleinen Flamme, die bei leichtflüchtigen Stoffen sehr klein sein muß, bei schwerer flüchtigen größer sein kann, möglichst nahe dem hinteren Stopfen auf, so daß dieser hintere Teil des Rohres unmit-

telbar am Stopfen so heiß wird, daß man ihn nur eben für ganz kurze Zeit mit der Hand berühren kann. Hierdurch wird verhindert, daß rückwärts gehende Dämpfe der von vorn vergasten Substanz sich in der Nähe des Stopfens niederschlagen. Dies muß unter allen Umständen vermieden werden, weil man solche Niederschläge, ohne den Stopfen zu gefährden, nicht wieder vertreiben kann.

Ist die Substanz schwer, d. h. erst bei hoher Temperatur flüchtig oder zersetzlich, so kann man die Vergasungsflamme gleich anfangs größer machen, immer muß man dabei aber in der richtigen Entfernung vom Stopfen bleiben und darf dem Schiffchen nur so nahe kommen, daß eben eine ganz schwache Vergasung oder Zersetzung der Substanz eintritt. Ist das erreicht, so geht man mit der Flamme wieder etwas zurück. Niemals wird in diesem Stadium der Verbrennung über die hintere Flamme ein Dach gestellt.

Die allmähliche Vergasung der Substanz muß vielmehr stets von vorn nach hinten geschehen.

Dann wird der ganze Platinstern zum Glühen gebracht, indem man die darunter stehende Flamme allmählich bis zu ihrer vollen Größe aufdreht. Dieser Teil des Rohres wird dabei mit einem halben Dach zugedeckt, und zwar derart, daß der hintere Rand des Daches mit dem hinteren Rande des Platinsternes abschneidet.

Das kleine Dach kann man mit einem 10 cm breiten Glimmerfenster, durch das sich der glühende Platinstern beobachten läßt, versehen. Das Glimmerblättchen ist nur lose eingeschoben, so daß es, wenn es durch die Hitze blind geworden ist, sich leicht erneuern läßt. Das Glimmerfenster ist jedoch nur für den Anfänger nötig, wer sich erst einige Übung erworben hat, kann den Gang der Verbrennung ebensogut beobachten, wenn er das Dach von Zeit zu Zeit mit der Zange vorsichtig aufhebt. Man achte darauf, daß die Spitzen der Zange nicht zu dick sind, so daß sie sich leicht und genügend tief in die Bügel der Dächer einschieben lassen.

Nachdem der Platinstern hellglühend geworden ist, beobachtet man, ob die Vergasung und Verbrennung einsetzt. Hierfür hat man eine Reihe von Kennzeichen.

Ist die Substanz nur unter Zersetzung schmelzbar oder flüchtig, so sieht man, wie sie sich allmählich bräunt. Ohne Zerset-

zung schmelzende Stoffe fangen meist allmählich an zu vergasen, oft ganz unmerklich. Flüssigkeiten, also auch die geschmolzenen Stoffe, suchen der Flamme auszuweichen, entfernen sich daher von dem glühenden Platinstern und sammeln sich am hinteren Ende des Schiffchens an. Dieses muß vermieden werden, weil sonst später, namentlich bei unvorsichtigem Erhitzen, eine große Menge Substanz auf einmal vergast und nicht genügend Sauerstoff vorfindet. Man benutzt für solche Stoffe, besser sogar immer, Porzellanschiffchen, die durch zwei Stege in drei gleiche Abteilungen geteilt sind; in jede dieser Abteilungen wird beim Abwägen etwa der dritte Teil der Substanz gebracht. Sie kann dann in geschmolzenem Zustande nicht weit zurückweichen und die Vergasung läßt sich leichter regeln. Sehr gut bewährt haben sich auch Schiffchen aus unglasiertem Porzellan, in das der flüssig gewordene Stoff eindringt, sich gleichmäßig verteilt und dann sehr allmählich vergast.

Ist die Substanz sehr schwer schmelzbar und flüchtig und ist beim Erhitzen zunächst keine Veränderung zu beobachten, so sieht man zu, ob sich am vordersten Ende des Rohres das vorerst kalt gehalten wird, Wasser verdichtet. Trifft das zu, so ändert man vorläufig an der Stellung des Brenners unter dem Platinstern und des Daches darüber nichts; denn die Verbrennung hat begonnen.

Ist das aber nicht der Fall, so geht man zunächst mit dem halben Dach über dem Kontaktsterne millimeterweise nach rückwärts, nach jeder Änderung beobachtend, so lange, bis nun Verbrennung und Vergasung einsetzt, deren Geschwindigkeit sich an der Substanz selbst, an der Bildung von Wasser am vorderen Teile des Rohres und an dem Verhalten des Platinsternes beurteilen läßt. Rückt man mit dem halben Dach zurück, so muß man natürlich mit dem den vorderen Teil des Rohres bedeckenden zweiten Dache folgen, aber so, daß dieser durch das darunter stehende Flammenrohr angemessen erhitzt bleibt. Etwaige zwischen den einzelnen Dächern entstehenden Lücken deckt man mit halben Dächern zu, wenn auch die Dächer an manchen Stellen doppelt liegen.

Man bleibe mit dem vorderen Dach und dem Flammenrohr anfangs genügend weit von dem vorderen Stopfen zurück, damit sich dort das entstandene Wasser verdichten kann.

Dem zurückweichenden halben Dach folgt man schließlich auch, aber immer nur sehr allmählich mit dem darunterstehenden Brenner, dabei darf dieser aber nur so weit zurückgestellt werden, daß mindestens noch die hintere Hälfte des Platinsternes in heller Rotglut bleibt. Nur bei sehr schwer zersetzlichen Stoffen kommt man so nicht auf genügend hohe Temperatur, dann hilft man sich dadurch, daß man noch eine zweite Verbrennungsflamme anzündet und mit dieser natürlich mit größter Vorsicht rückwärts geht, nachdem man vorher durch Vorwärtsschieben der eigentlichen Verbrennungsflamme genügend Platz gemacht hat.

Eine etwas andere Behandlung verlangen solche Stoffe, die zwar ziemlich hoch schmelzen, aber schon bei niedriger Temperatur, also bei schwacher Erwärmung starke Dampfspannung zeigen, z. B. Naphthalin. Bei diesen läßt man beide Brenner an der ursprünglichen Stelle stehen, so daß nur ein warmer Gasstrom über das Schiffchen streicht, der die Dämpfe ganz allmählich mitnimmt. Man rückt nur so lange mit dem vorderen Brenner und dem darüberstehenden Dach ganz vorsichtig näher, bis sich vorn im Rohr das erste Wasser zeigt; dann läßt man beide Brenner unverrückt stehen und überläßt die ruhig fortschreitende Verbrennung am besten sich selbst.

Das Verhalten des Kontaktsternes dient ebenfalls dazu, den Gang der Verbrennung zu beurteilen, da er bei lebhafter Vergasung, natürlich nur solange genügend Sauerstoff vorhanden ist, sehr hell aufglüht. Man suche die Vergasung so einzurichten, daß der hintere Teil des Sternes in hellem Aufleuchten bleibt. Bei manchen Stoffen, wie z. B. Kohlehydraten, Eiweiß u. ähnl., die beim Vergasen unverbrennliche Stoffe wie Wasser und Kohlensäure abgeben, bleibt dieses Aufleuchten zuweilen aus.

Ist man mit dem Brenner der Verbrennungsflamme und mit dem darüberstehenden halben Dach so weit wie möglich zurückgegangen und erlahmt trotzdem die Vergasung, so kann man sich auch, anstatt eine zweite Verbrennungsflamme aufzustellen, dem Schiffchen von hinten mit dem Vergasungsbrenner nähern, Man verfährt am besten so, daß man millimeterweise, auch wohl schneller, wenn die Substanz sehr schwer flüchtig ist, vorgeht und gleichzeitig dabei auch die Flamme allmählich höher schraubt, so daß immer noch der hintere Teil des Rohres in der

Nähe des Stopfens genügend heiß bleibt. Auf diese Weise kommt man dem Schiffchen schließlich mit der vollen Flamme, aber ohne aufgesetzten Spalt ganz nahe. Muß man sich hierbei jedoch soweit vom Stopfen entfernen, daß die Gefahr entsteht, es könne das Rohr hinten zu kalt werden, so setzt man dort ein halbes Dach auf, aber niemals unmittelbar über die Flamme.

Man macht mit dem Vergasungsbrenner halt, sobald die Verflüchtigung wieder genügend stark geworden ist, und rückt erst weiter vor, wenn sie wieder erlahmt. Schließlich kommt man mit dem Brenner unter das Schiffchen, dann tritt meistens Verkohlung ein, an der man dann einen sichtbaren Anhalt hat. Auf die schließlich zurückbleibende reine Kohle nehme man keine Rücksicht, sondern suche die Substanz erst völlig zu vergasen Das Verbrennen der Kohle wird zum Schluß vorgenommen, und zwar dann von vorn nach hinten, indem man auch das Schiffchen mit einem Dache bedeckt und schließlich auch den Vergasungsbrenner mit einem Spaltaufsatz versieht. Man kann dann gewöhnlich auch den Sauerstoffstrom verstärken. Die Verbrennung der Kohle geht meist sehr flott in wenigen Minuten vonstatten.

Ist alles verbrannt und höchstens eine kohlefreie Asche zurückgeblieben, so werden die Flammen erst kleiner gedreht und schließlich gelöscht, so daß sich das zum Schluß stark glühende Rohr nur langsam abkühlt. Das ist für seine Haltbarkeit von Bedeutung; ein gut behandeltes Rohr aus Jenaer Glas kann hundert Verbrennungen und mehr aushalten. Wird schließlich das Glas auch an den stark erhitzten Stellen undurchsichtig, so kann man das Rohr auch noch umdrehen, d. h. die undurchsichtige Stelle nach vorn bringen. Wer die Methode beherrscht, kann übrigens auch im teilweise undurchsichtig gewordenen Rohre ganz sicher verbrennen.

Nachdem das Rohr einigermaßen erkaltet ist, entfernt man die Absorptionsapparate und wägt nach angemessener Zeit.

Nach Beendigung der Verbrennung ist das Rohr für eine neue Analyse bereit, vorausgesetzt, daß man über doppelte Absorptionsapparate verfügt. Für die Verbrennung von 0,2—0,3 g Substanz bedarf man etwa 3—4 l Sauerstoff, hat man erst einige Übung, so kommt man auch mit weniger, etwa 2—3 l, aus.

Leicht flüchtige Stoffe

Sehr leicht flüchtige Stoffe lassen sich auf die geschilderte Weise nicht verbrennen, weil die Vergasung zu stürmisch wird, und weil man mit der Stärke des Sauerstoffstromes nicht folgen kann, denn der verstärkte Strom nimmt auch immer wieder entsprechend mehr Dämpfe mit.

Solche Stoffe verbrennt man in dem, in Abb. 7 abgebildeten, hinten geschlossenen Einsatzrohr. Je nach der Flüchtigkeit wendet man Einsatzrohre von 10 bis 17 cm Länge an. Man kann auch weniger flüchtige Stoffe im Einsatzrohr verbrennen und dann das Verfahren ohne Gefahr erheblich beschleunigen, Bedingung ist jedoch, daß sich bei der Zersetzung nicht zu viel

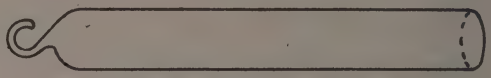

Abb. 7

Kohle abscheidet, denn wenn der Sauerstoff auch ziemlich tief in diese Rohre hineindiffundiert, so kann doch für Verbrennung der abgeschiedenen Kohle unter Umständen sehr viel Zeit nötig sein. Natürlich wird man aus diesem Grunde für solche Stoffe immer ein möglichst kurzes Einsatzrohr wählen.

Ist die Substanz so flüchtig, daß während des Abwägens usw. Verluste zu befürchten sind, so wird sie in bekannter Weise in eine Glasampulle gefüllt, die nur bei sehr leicht flüchtigen Stoffen zugeschmolzen zu werden braucht. Das Abwägen der Ampulle ohne und mit Substanz geschieht ebenfalls im Wägegläschen, Abb. 6 auf S. 26, mit oder ohne Schiffchen. Im ersten Falle hat man den Vorteil, daß man der Ampulle schon vorher eine angemessene Lage geben kann.

Das Einbringen nicht zu flüchtiger Stoffe in das Verbrennungsrohr geschieht, nachdem schon sämtliche Apparate angeschlossen sind, und die Kontaktsubstanz bereits glüht oder wenigstens stark vorgewärmt ist. Die Prüfung des Rohres hat jedoch immer zu erfolgen, ehe man die Flammen entzündet, weil sonst das durch die Erwärmung sich ausdehnende Gas keine genaue Beobachtung zuläßt. Bei sehr flüchtigen Stoffen prüft man, um Verluste zu vermeiden, vor Einbringen der Substanz, denn man kann mit einiger Sicherheit annehmen, daß die An-

schlußverbindung dicht bleibt, nachdem die Substanz eingeführt worden ist; denn hierbei wird ja nur noch einmal der hintere Stopfen gelöst. Es ist also nur dafür zu sorgen, daß dieser wieder gut und fest eingesetzt wird.

Man verfährt nun des näheren wie folgt: Das mit allen Apparaten versehene, auf gute Dichtigkeit geprüfte Verbrennungsrohr wird vorsichtig mit der Verbrennungsflamme und dem Flammenrohr angeheizt, und der Sauerstoffstrom eingestellt. Sobald der Platinstern glüht, wird das mit dem Rohr getrocknete und noch im Rohr befindliche, aber schon vorher von dem Kontaktstern zurückgezogene, also nicht mehr sehr warme Einsatzrohr soweit mit einem, vorn zu einem spitzen Haken umgebogenen starken Kupferdraht an der Öse erfaßt und so weit herausgezogen, daß man es bequem mit zwei Fingern fassen kann. Man öffnet das dem Exsikkator entnommene Wägegläschen, ergreift mit einer Pinzette das Schiffchen und setzt es in das ganz herausgenommene Einsatzrohr bis an das zugeschmolzene Ende. Man schiebt dann das mit den Fingern in das Verbrennungsrohr eingeführte Einsatzrohr mit dem Kupferdraht bis an den schon glühenden Platinstern heran. Die Länge des Einsatzrohres muß so bemessen sein, daß die Substanz nicht sofort lebhaft vergast oder gar kocht.

Befindet sich die Substanz unmittelbar im Porzellanschiffchen, was natürlich nur bei nicht zu großer Flüchtigkeit möglich ist, so füllt man den vorderen leeren Teil des Einsatzrohres mit einem, an der einen Seite mit einer Öse versehenen schwer schmelzbaren Glasstabe oder mit groben Quarzstücken oder zerkleinerten Porzellanscherben an. Der Glasstab muß die richtige, dem Einsatzrohr angemessene Länge haben, d. h. er muß das Schiffchen auf der einen Seite berühren, auf der anderen nur etwa einen Zentimeter des Einsatzrohres freilassen. Der Glasstab wird nach Meerwein mit einem ganz dünnen Platindraht mehrfach spiralförmig umwunden. Dadurch wird ein Anschmelzen des Glasstabes an die untere Wand des Einsatzrohres auch bei außergewöhnlicher Temperatursteigerung sicher vermieden und außerdem kann man, da dieser Draht bei der Verbrennung ebenfalls als Katalysator wirkt und ziemlich tief in das Rohr hinein aufglüht, einen Maßstab für das Eintreten und den Gang der Verbrennung gewinnen, indem sich auch an der Verschie-

bung des Aufglühens eine stärkere oder schwächere Verdampfung erkennen läßt.

Die an Stelle des schwer schmelzbaren Glasstabes ebensogut verwendbaren porösen Quarzstückchen werden wie folgt gewonnen: Faustgroße Stücke möglichst reinen, weißen, derben Quarzes werden im Perrotschen Ofen auf helle Rotglut erhitzt und dann plötzlich in kaltes Wasser geworfen. Der dadurch porös und mürbe gewordene Quarz läßt sich leicht zu erbsengroßen und kleineren Stücken zerdrücken, die zunächst zur Entfernung des Eisens sorgfältig mit reiner konzentrierter Salzsäure gekocht, mit Wasser ausgewaschen und dann getrocknet werden. Man siebt die kleineren Stücke und das Pulver ab und bewahrt diesen Teil für die Verbrennung explosiver Stoffe auf (s. S. 54).

Die groben Stücke benutzt man an Stelle des Glasstabes zum Ausfüllen des Einsatzrohres. Das ist immer nötig, um den Raum, wo sich mit dem Sauerstoff ein explosives Gemisch bilden könnte, möglichst zu verkleinern. Zwar ist eine etwa eintretende Verpuffung meist nur unbedeutend und ungefährlich, wiederholt sich auch nie zum zweiten Male, trotzdem kann dadurch unverbrannte Substanz über das Platin gehen, das Schiffchen kann aber auch vorwärts in den heißeren Teil des Rohres gerückt werden und eine zu lebhafte Verdampfung kann dann natürlich einsetzen.

Die Quarzstückchen sind vor der Verbrennung auszuglühen und im Exsikkator aufzubewahren.

Befindet sich die zu verbrennende Substanz in einer Glasampulle, so muß man selbstverständlich vor dem Einbringen die mit dem Glasmesser angeritzte Spitze abbrechen, wenn nicht die Ampulle, was für die meisten Stoffe angängig ist, überhaupt offen gewogen wurde. Man kann die Ampulle im Schiffchen liegend einbringen, ebensogut aber, wenn nicht besser, namentlich bei sehr flüchtigen Stoffen, ist es, die Ampulle unmittelbar in das Einsatzrohr zu bringen. Man läßt es an den Boden des etwas schief gehaltenen Einsatzrohres rutschen und einige Stückchen porösen Quarzes nachfolgen, so daß sie unter das Rohrende der Ampulle zu liegen kommen. Man dreht das Rohr so, daß das Rohrende schräg aufwärts oder mindestens waagerecht steht, damit die in der Ampulle befindliche Flüssigkeit nicht den Ein-

gang verschließt und vielleicht beim Erwärmen auf einmal herausgeschleudert wird. Tritt das dennoch ein, so wird die Flüssigkeit von dem porösen Quarz aufgesaugt und läßt sich auch dann noch meist allmählich verdampfen.

Die Ampulle braucht nicht zertrümmert zu werden, denn etwa abgeschiedene Kohle verbrennt mit dem hineindiffundierenden Sauerstoff gewöhnlich auch im Innern der Ampulle.

Da der Sauerstoffstrom schon vorher richtig eingestellt war, hat man jetzt nur zu beobachten, ob nach einiger Zeit die Verbrennung beginnt oder ob zuerst mit der vorderen, und wenn das nicht ausreicht, mit der hinteren Flamme, natürlich immer mit der nötigen Vorsicht, nachgeholfen werden muß. Immerhin ist gerade hier besonders darauf zu achten, zumal wenn allmählich mit dem Verbrauch des Sauerstoffs die Oberfläche des Wassers in der höher stehenden Flasche sinkt und damit der Druck schwächer wird, daß der Sauerstoffstrom genügend stark bleibt.

Eine andere Gefahr zeigt sich bei weniger leicht flüchtigen Stoffen darin, daß sich Dämpfe an der oberen Rundung des Einsatzrohres verdichten und daß die verdichtete Flüssigkeit plötzlich an der inneren Wand herunterfließend in großer Menge mit dem sehr heißen Teile des Rohres in Berührung kommt und plötzlich wieder vergast wird. Das kann jedoch nur eintreten, wenn man nicht, wie vorgeschrieben, von vorn nach hinten erhitzt, sondern umgekehrt, indem man sich zu früh mit der Vergasungsflamme nähert. Ist man genügend weit mit der Verbrennungsflamme und dem darüberstehenden Dach rückwärts gegangen, so wird das Rohr, mag man mit oder ohne Einsatzrohr verbrennen, immer genügend heiß, um eine Verdichtung von Dämpfen nicht eintreten zu lassen. Will man aber ganz sicher gehen, so kann man einen schmalen Streifen Asbestpapier unter das nicht poröse Schiffchen oder den Glasstab legen, so daß etwa herunterfließende Flüssigkeit davon aufgesaugt und von der heißen Rohrwand ferngehalten wird. Bei porösen Schiffchen ist natürlich eine solche Unterlage nicht notwendig. Der Asbeststreifen muß mindestens 1 cm vom Rande des Einsatzrohres entfernt bleiben. Neues Asbestpapier enthält meist Stärke und muß daher vor dem ersten Gebrauch, am besten im Sauerstoffstrom, ausgeglüht werden.

Ist das Einsatzrohr mit der Substanz und den eben beschriebenen Einrichtungen an das glühende Platin geschoben und das Verbrennungsrohr wieder vorschriftsmäßig geschlossen, so überläßt man den Apparat einige Minuten sich selbst und beobachtet, ob die Verbrennung einsetzt, erkennbar an dem Wasseranflug in der Nähe des vorderen Stopfens, oft auch an dem lebhaften Aufglühen des Platinsternes. Tritt beides nach einiger Zeit nicht ein, so wird die niedrig brennende Vergasungsflamme in der Nähe des hinteren Stopfens aufgestellt, um, was übrigens bei sehr flüchtigen Stoffen kaum vorkommt, ein Rückwärtsgehen und Verdichten der Dämpfe in diesem Teile des Rohres zu verhindern. Im übrigen wird die Verflüchtigung möglichst nur durch die Verbrennungsflamme und ihr Dach bewirkt und die Vergasungsflamme erst zum Schluß nähergerückt.

Man beobachtet nicht selten, daß eine kleine, manchmal kaum sichtbare Flamme im Innern des Einsatzrohres brennt. Vergrößert sich diese Flamme und beginnt sie gar aus dem Einsatzrohr herauszutreten, so muß man mit dem Dach und der Flamme, auch mit der Vergasungsflamme, wenn sie schon näher gerückt sein sollte, wieder abrücken, die Vergasungsflamme wohl auch wieder niedriger drehen, bis das Flämmchen in das Einsatzrohr zurückkehrt und kaum noch leuchtet oder ganz verschwindet. Ist auch dies Flämmchen bei sehr unvorsichtigem Erhitzen einmal sehr weit aus dem Einsatzrohr herausgetreten, so kann man manchmal noch durch Verstärken des Sauerstoffstromes die Verbrennung retten. In solchem Falle scheue man sich nicht, den Gasstrom so stark gehen zu lassen, daß die einzelnen Gasblasen im Palladiumfläschchen kaum noch zu unterscheiden sind; das Flämmchen wird dann stärker leuchtend und kehrt in das Einsatzrohr zurück. Danach wird der Sauerstoffstrom wieder gemäßigt.

Ist die Verflüchtigung beendet und im Innern des Einsatzrohres nur noch unverbrannte Kohle übrig, so wird auch die Vergasungsflamme voll aufgedreht, allmählich genähert, endlich der Schlitzaufsatz aufgesetzt und nun von vorn nach hinten unter Aufsetzen der Dächer das Rohr bis einige Zentimeter hinter dem Einsatzrohr tüchtig durchgeglüht. War nicht übermäßig viel Kohle abgeschieden, so verbrennt sie meist verhältnismäßig schnell.

Die zu verbrennende Substanz enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff, vielleicht auch Sauerstoff

In diesem Falle könnte das Rohr mit dem Platinstern abschließen und daher wesentlich kürzer genommen werden. Ist jedoch außerdem Stickstoff, Schwefel oder Halogen vorhanden, so ist noch genügend Raum für die Absorptionsmittel erforderlich. Da dieser sonst überflüssige Raum aber in keinem Falle schädlich ist, man bei Anwendung kürzerer Verbrennungsrohre jedoch auch noch für das Gestell eine Reihe kürzerer Winkeleisen nötig hätte, so benutzt man ein für allemal das 86 cm lange Rohr und läßt den vorderen Teil leer. Um hier Verdichtung des bei der Verbrennung gebildeten Wassers zu verhindern, wird gleich anfangs das Flammenrohr untergestellt, darüber ein ganzes Dach, die Flammen werden aber so niedrig gehalten, daß das Rohr nur etwa 200° heiß wird. Den vorderen Teil in der Nähe des Stopfens läßt man, wie schon beschrieben, zunächst kalt, um an dem dort sich verdichtenden Wasser den Beginn und Verlauf der Verbrennung zu erkennen. Zum Schluß werden Flammenrohr und Dach so weit vorgerückt, daß der warme Sauerstoffstrom das kondensierte Wasser mitnimmt. Für diesen Zweck ist die vordere Stütze mit einem runden oder länglichen Schlitz versehen, durch den sich das Flammenrohr auch bei verschiedener Höhe etwas hindurchschieben läßt.

Die zu verbrennende Substanz ist stickstoffhaltig

In diesem Falle wird ein großer Teil des Stickstoffs, gleichgültig, in welcher Form er sich in der Verbindung befinde, durch Vermittlung des Platins zu Stickstoffdioxyd verbrannt. Dieses bildet mit dem stets vorhandenen Wasser Salpetersäure und vermehrt das Gewicht des Chlorkalziumrohres oder macht gar aus dem Chlorkalzium Salzsäure frei, die in den Natronkalkapparat gelangt und so auch die Kohlenstoffbestimmung fälscht oder ungünstig beeinflußt.

Das Stickstoffdioxyd muß daher festgehalten und unschädlich gemacht werden.

Als Absorptionsmittel hat sich mennigehaltiges Bleisuperoxyd in allen Fällen bewährt. Das Präparat muß karbonatfrei und

auch frei von Spuren organischer Stoffe, wie Staub, Papierfäserchen u. dgl. sein, weil es sonst beim Erhitzen Kohlensäure abspaltet.

Soll es auch in noch zu beschreibender Weise für die Bestimmung von Schwefel und Halogen dienen, so darf es auch keine Schwefelsäure und kein Chlor enthalten.

Umgekehrt wird Kohlensäure bei den in Betracht kommenden Temperaturen während der Verbrennung nicht zurückgehalten. Auch Bleisuperoxyd allein hält zwar die Oxyde des Stickstoffs als salpetersaures Blei rasch und vollständig zurück, dieses wird jedoch durch den meist in genügender Menge vorhandenen, bei vielen Stoffen während des ganzen Verlaufs der Verbrennung auftretenden Wasserdampf teilweise wieder zerlegt in basisches Nitrat und freie Salpetersäure[1]), die jedoch von reinem Bleisuperoxyd nicht festgehalten wird. Sie gelangt daher in die Absorptionsgefäße, was namentlich bei wasserstoff- und stickstoffreichen Stoffen, z. B. Harnstoff, vorkommt. Zur Vermeidung dieses Fehlers dient der Zusatz von Mennige, wodurch von vornherein basisches Nitrat gebildet und etwa frei gewordene Salpetersäure alsbald wieder in basisches Nitrat verwandelt wird. Man mischt hierzu die im Handel erhältliche Mennige nach Dennstedt mit gleichen Teilen Bleisuperoxyd oder benutzt am besten die handelsübliche, bereits fertige Bleisuperoxydmennige nach Dennstedt (s. S. 116).

Man kann aber auch reines Bleisuperoxyd durch starkes Erhitzen im Verbrennungsrohr in Mennige verwandeln und diese zu gleichen Teilen dem für die Verbrennung bestimmten Bleisuperoxyd beimischen.

Über die Prüfung der Chemikalien auf Reinheit siehe S. 112.

Bei der Absorption der Oxyde des Stickstoffs im Verbrennungsrohr muß dafür gesorgt werden, daß diese Gase mit dem nur in verhältnismäßig dünner Schicht liegenden Bleisuperoxyd auch wirklich in Berührung kommen. Das wird durch möglichst hohe Temperatur und damit verbundene lebhafte Bewegung der Gasmoleküle erreicht. Man erwärmt bis etwas unter die Temperatur, bei der das Bleisuperoxyd merklich Sauerstoff abzugeben beginnt, also etwa 320 Durch ein in das Rohr eingelegtes Ther-

[1]) M. Dennstedt und F. Haßler, Chem.-Zeitung 1909, 133.

mometer wird die dazu nötige Höhe der kleinen Flämmchen des Flammenrohres und deren Entfernung von der Eisenschiene, worauf das Verbrennungsrohr ruht, ein für allemal festgelegt.

Das Bleisuperoxyd wird in 14 cm langen, mit Henkel versehenen Porzellanschiffchen, deren Rundung sich möglichst der des Verbrennungsrohres anschmiegt, in das Rohr eingeführt. Sie lassen sich mit einem vorn zu einem Häkchen umgebogenen Kupferdraht leicht einführen und wieder herausholen, ohne daß von dem Inhalt etwas verschüttet wird.

Man verteilt die für die Absorption nötige Menge am besten auf zwei solcher Schiffchen. Ist gleichzeitig wie bei halogenhaltigen Stoffen auch das Einbringen von Silber für die Absorption nötig, so nimmt man, um Platz zu sparen, für das Bleisuperoxyd ein großes, 14 cm langes, und ein kleines, 8 cm langes, gewöhnliches Porzellanschiffchen, auf die die gleiche Menge Bleisuperoxyd verteilt wird. Nach jeder Verbrennung ist das dem Platinstern am nächsten gestandene Schiffchen mit Bleisuperoxyd zu erneuern. Man bleibe mit dem Schiffchen mindestens 5 cm von dem Platinstern ab und sorge dafür, auch wenn das Bleisuperoxyd nicht für eine quantitative Bestimmung gebraucht wird, daß nichts davon aus dem Schiffchen fällt und so etwa mit dem glühenden Platin in Berührung kommt, weil dieses dadurch unheilbar vergiftet und für die Verbrennung untauglich wird, s. a. S. 10.

Falls ein Platinstern mit anderen Stoffen, z. B. Arsen, Zinn und dgl. vergiftet wird, dann kann man ihn manchmal durch Auskochen mit Salzsäure wieder beleben. Blei läßt sich höchstens durch Kochen mit Königswasser manchmal entfernen, dabei wird natürlich der Stern stark angegriffen. Immerhin kann durch die so erzeugte rauhe Oberfläche die katalytische Wirkung des Platins allgemein erhöht werden.

Diese schädlichen Vergiftungen sind jedoch bei einiger Vorsicht zu vermeiden, vorausgesetzt, daß es sich nicht um Stoffe handelt, die bei den angewandten Temperaturen sehr leicht flüchtig sind.

2. Die doppelte Sauerstoffzuführung

Wesentlich sicherer als mit dem eben beschriebenen Verfahren kann wenigstens der noch Ungeübte mit der doppelten Sauer-

stoffzuführung verbrennen. Man kann mit ihr, sofern man das Verfahren beherrscht, die Verbrennung bedeutend beschleunigen.

Die Einrichtung für die doppelte Zuleitung, die man sich schlimmstenfalls selbst herrichten kann, ist in Abb. 8 schematisch, und in Abb. 9 zusammen mit dem ganzen übrigen Apparate dargestellt.

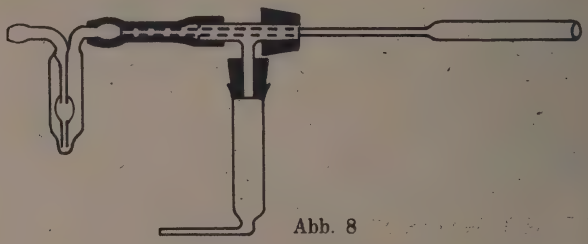

Abb. 8

Das etwa 17—18 cm lange, vorn offene Einsatzrohr aus schwer schmelzbarem Glas setzt sich hinten zu einem etwa 23 bis 25 cm langen Kapillarrohr fort. Über den hinteren Teil des Kapillarrohres ist ein etwas weiteres T-Rohr geschoben, das auf der einen Seite den Gummistopfen für das Verbrennungsrohr trägt, auf der anderen durch ein Stück guten Gummischlauches auf dem etwa 1—2 cm weit hindurchgeschobenen Kapillarrohr

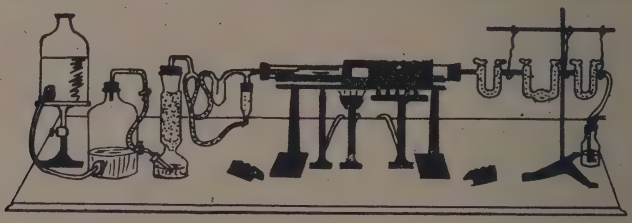

Abb. 9

festgehalten wird. Der Schlauch reicht über das Kapillarrohr hinaus, so daß sich der kleine, nur mit einigen Tropfen Schwefelsäure beschickte Blasenzähler unmittelbar daran anschließen läßt.

Dieser Blasenzähler, Abb. 10, ist ganz aus Glas. Das in die Schwefelsäure eintauchende Ende des Zuleitungsrohres hat eine sehr feine Spitze, so daß der Sauerstoff nur in ganz kleinen Blasen austritt. Das untere Ende des äußeren Rohres ist ver-

jüngt, so daß wenige Tropfen Schwefelsäure zum Abschlusse des inneren Rohres genügen. Das in die Schwefelsäure eintauchende Rohr ist oben zu einer Kugel erweitert, groß genug, um nötigenfalls die ganze Schwefelsäure aufzunehmen. Die äußere Wandung dieser Kugel muß auf allen Seiten mindestens 1 mm von der inneren Wand des äußeren Glasrohres entfernt bleiben, weil sonst in den Zwischenraum etwa durch Neigen des Apparates oder sonstwie gelangte Schwefelsäure nicht wieder zurückfließt, sondern in dem engen Zwischenraum haften bleibt. Läßt man in solchem Fall einen lebhaften Gasstrom durch den Apparat gehen, so schäumt diese Flüssigkeit auf und wird in Blasen bis in die Kapillare getrieben.

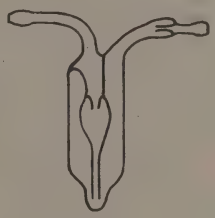

Abb. 10

Das Füllen des kleinen Apparates mit sehr wenig Schwefelsäure geschieht nicht durch Ansaugen mit dem Munde, sondern mit einer kleinen, entsprechend fein ausgezogenen Pipette, deren kapillare Spitze möglichst weit in den Schenkel des etwas schräg gehaltenen Apparats gesteckt wird, der sich im Innern zur Kugel erweitert. Nach beendetem Einfüllen ist dieser Schenkel mit zusammengerolltem Fließpapier erst feucht, dann trocken auszuwischen.

In der inneren Kugel des Blasenzählers ist eine Spitze eingeschmolzen, die selbst bei schiefer Lage oder bei Minderdruck im hinteren, zum Trockenturm führenden Schlauch, wie er bei Nichtgebrauch des Apparates wohl eintreten kann, das Zurücktreten der Schwefelsäure in diesem, aus gleich erkennbaren Gründen ziemlich lang gewählten Gummischlauch erschwert.

Das aus dem Blasenzähler austretende Knierohr ist ebenfalls zu einer kleinen Kugel mit eingesetzter Spitze aufgeblasen; hierdurch soll erreicht werden, daß selbst bei dem zum Schluß verstärkten Gasstrom auch keine Spur von Schwefelsäure in das Kapillarrohr gelangen kann.

Das nach unten gerichtete Ansatzstück des über die Kapillare geschobenen T-Rohres ist durch ein Gummistopfen mit einem kleinen Chlorkalziumrohr verbunden, das in einem rechtwinklig seitwärts gebogenen, engeren Rohr endigt. Auch dieses Rohr ist durch einen langen Schlauch mit dem Trockenturm verbunden.

Um zu verhindern, daß der Blasenzähler durch sein Gewicht schief nach unten gezogen wird, befestigt man an das Chlorkalziumrohr eine kleine federnde Messingklemme, die einen am Ende zu einer Schleife umgebogenen Draht trägt; auf dieser Schleife ruht die Spitze des Blasenzählers. Oder man bringt zwischen Chlorkalziumrohr und Blasenzähler einen dünnen Messingdraht an, der beiderseits mit federnden, halboffenen Klemmen versehen ist, die beide verschiebbar auf dem Blasenzähler und dem Chlorkalziumrohre sitzen.

Der Trockenturm trägt oben statt des gewöhnlichen Knierohres ein Rohr, das sich gabelförmig in zwei Enden spaltet. Auf diese Enden werden die beiden etwa 50 cm langen Gummischläuche aufgeschoben. Der eine führt zum Blasenzähler und somit zum Innern des Einsatzrohres, der andere zum Chlorkalziumrohr und somit außerhalb des Einsatzrohres unmittelbar in das Verbrennungsrohr. Jeder dieser Schläuche ist mit einem guten Schraubenquetschhahn mit feinem Gewinde versehen, so daß man sowohl den inneren Sauerstoffstrom, den „Vergasungsstrom", als auch den äußeren, den „Verbrennungsstrom", fein einstellen und regeln kann.

Soll der Zuleitungsapparat bei Nichtgebrauch beiseitegestellt werden, so schiebt man zum Schutze über das herausgenommene Einsatzrohr ein hinten geschlossenes, etwas weiteres Glasrohr, z. B. ein Stück altes Verbrennungsrohr, das dann auf den Stopfen aufgesetzt wird. Der am Blasenzähler befindliche lange Schlauch wird vom Gabelrohr abgenommen und auf das kleine Chlorkalziumrohr gezogen, dessen langer Schlauch wieder mit dem zweiten, jetzt freien Ende des Gabelrohres am Trockenturm verbunden wird; es ist dann alles vor Staub und Feuchtigkeit geschützt. Es haben sich aber auch, ebenso wie zum luftdichten Abschluß des beiseitegestellten Trockenturmes, falls er nicht auch oben mit Glashahn versehen sein sollte, kleine Gummiklappen, d. h. einseitig geschlossene Endchen Gummischlauch bewährt.

Man ersieht leicht aus der Abbildung des zusammengesetzten Apparates, Abb. 9, S. 44, daß bei der Verbrennung der durch den Blasenzähler gehende innere Sauerstoffstrom durch das Einsatzrohr streicht und daher die Dämpfe der erwärmten Substanz mitführt, während der durch das kleine Chlorkalziumrohr eintretende Sauerstoff außerhalb des Einsatzrohres vorbeiströmt

und sich erst am Ende des unmittelbar bis an den Platinstern vorgeschobenen Einsatzrohres mit dem inneren Sauerstoffstrom vereinigt.

Das Verfahren mit der doppelten Sauerstoffzuführung ist für alle Substanzen, seien sie leicht oder schwer flüchtig, mögen sie sich unter Abscheidung von Kohle zersetzen oder nicht, so ziemlich dasselbe und im allgemeinen übereinstimmend mit dem bei der einfachen Sauerstoffzufuhr beschriebenen.

Nachdem man das Rohr mit den etwa nötigen Bleisuperoxydschiffchen getrocknet hat, wobei man einen langsamen Sauerstoffstrom innen und außen durch das Rohr streichen läßt, schließt man die Absorptionsapparate an und prüft in bekannter Weise auf Dichtigkeit. Man entzündet die Verbrennungsflamme und das Flammenrohr zum Erhitzen der vorderen Hälfte des Verbrennungsrohres, das Flammenrohr bis auf die vorher mit Thermometer festzustellenden Höhe der einzelnen Flämmchen, so daß dieser Teil des Rohres etwa 320° warm wird, natürlich wird dabei allmählich angewärmt. Man setzt über den Platinstern das halbe Dach so weit nach vorn, daß gerade der das Einsatzrohr berührende Rand des Sternes hellglühend wird. An das halbe Dach schließt sich nach vorn ein ganzes an, das aber so weit zurückgeschoben wird, daß der vorderste Teil des Verbrennungsrohres zunächst noch kalt bleibt. Sobald das Platin zu glühen beginnt — bei sehr flüchtigen Stoffen darf das Einsatzrohr nicht zu heiß werden, man muß es also von dem glühenden Platinstern entsprechend fernhalten oder die Verbrennungsflamme erst nach Einbringen der Substanz anzünden — lockert man den hinteren Stopfen, zieht mit der einen Hand die Kapillare mit Einsatzrohr, Blasenzähler und Chlorkalziumrohr ganz heraus, nimmt mit der anderen Hand aus dem schon vorher geöffneten Wägegläschen das Schiffchen oder die Glasampulle mit der Substanz und läßt es bis an das Ende des etwas schräg gehaltenen Einsatzrohres rutschen, gibt den Glasstab hinzu und setzt die Kapillare mit Einsatzrohr wieder in das Verbrennungsrohr ein.

Es ist darauf zu achten, daß der hintere Gummistopfen wieder gut und fest in das Rohr eingesetzt wird. Das Einsatzrohr muß, wie schon gesagt, mindestens den Platinstern berühren, noch besser ist, wenn dieser etwa mit einem Drittel seiner Länge in

das innere Rohr hineinragt, wie das auch bei dem einfachen Einsatzrohr geschieht. Das erübrigt sich jedoch, wenn sich im Einsatzrohr ein mit Platindraht umwickelter Glasstab befindet. Der, wie schon beschrieben, eingeschnittene und gebogene Platinstern wird ausgeglüht im Exsikkator aufbewahrt, unmittelbar vor dem Einschieben etwas in das Einsatzrohr eingesetzt und mit diesem zusammen in das Rohr eingeführt. Um dann ein Anschmelzen des hoch zu erhitzenden Einsatzrohres an das Verbrennungsrohr auf jeden Fall zu verhindern, kann man das vordere Ende mit einem Platindraht umwickeln, dessen zusammengebogene Enden nach vorn gerichtet sind.

Die beiden Sauerstoffströme waren schon vorher richtig eingestellt, d. h. der innere „Vergasungsstrom" so, daß man die kleinen Glasblasen im Blasenzähler noch bequem zählen kann, etwa 2—6 ccm Sauerstoff in der Minute. An dieser Einstellung wird während des ersten Teiles der Verbrennung nichts geändert.

Der äußere Sauerstoffstrom oder „Verbrennungsstrom wird so eingestellt, daß sich die Blasen in der Schwefelsäure des Trockenturmes und in der Palladiumlösung ebenfalls noch gut zählen lassen, etwa 40—80 ccm Sauerstoff in der Minute; je nach Bedürfnis kann und muß dieser Strom, wie früher schon beschrieben wurde, s. S. 40, noch mehr verstärkt werden.

In der Nähe des hinteren Stopfens wird eine kleine Flamme entzündet, die hier verhindern soll, daß Substanz in das Kapillarrohr zurückdestilliert. Man wird daher je nach deren Flüchtigkeit die Flamme größer oder niedriger halten und mehr oder weniger nahe an das Schiffchen herangehen. Bei sehr flüchtigen Stoffen ist die Strecke zwischen Schiffchen und hinterer Stütze manchmal zu kurz, um mit der Vergasungsflamme weit genug zurückbleiben zu können. Da hier die Erwärmung ganz schwach sein kann, so daß der hintere Stopfen nicht gefährdet ist, so schiebt man das Verbrennungsrohr so weit wie möglich nach vorwärts und setzt in die Nähe des Stopfens die ganz niedrig gehaltene Flamme. Der vordere Teil des Rohres ragt dann allerdings weit über die vordere Stütze hinaus. Das macht aber nichts, denn dieser Teil des Rohres soll ja zunächst sowieso kalt bleiben, schlimmstenfalls kann man aber durch die ovale Öffnung in der vorderen Stütze mit dem Flammenrohr folgen. Im späteren Verlaufe der Verbrennung wird das Rohr natürlich wieder

zurückgenommen; die Verbrennungsflamme muß bei allen diesen Bewegungen dem Platinsterne folgen, so daß er immer in heller Glut bleibt.

Im übrigen verfährt man bei der Verbrennung wie im einfachen Sauerstoffstrom mit hinten geschlossenem Einsatzrohr, d. h. man erhitzt und verbrennt von vorn nach hinten, nachdem man die Vergasungsflamme so hoch geschraubt und so weit dem Schiffchen genähert hat, daß vom hinteren Teile des Schiffchens aus eben eine ganz schwache Vergasung oder Zersetzung der Substanz einsetzt. Dann geht man, erst mit dem halben Dach, dann mit der Verbrennungsflamme nach und nach so weit zurück, daß die Vergasung und Verbrennung den vorgeschriebenen Verlauf nimmt. Dieser wird wieder beobachtet und beurteilt an der Verdichtung von Wasser in der Nähe des vorderen Stopfens, am Aufglühen des Kontaktsternes oder des den Glasstab umwindenden Platindrahtes und an der Verflüchtigung und Bräunung der Substanz. Ist in dieser nur wenig Wasserstoff enthalten oder hält man den vorderen Teil des Rohres zu warm, so wird kein Wasser verdichtet und dieses Merkmal fällt dann weg. Man kann sich aber manchmal damit helfen, daß man unmittelbar neben dem Stopfen das Rohr ganz kurze Zeit mit dem kalten Finger berührt; es zeigt sich dann schnell vorübergehend ein Anflug von Feuchtigkeit.

Bei sehr flüchtigen Stoffen verlangsamt man den inneren Sauerstoffstrom, bei schwer flüchtigen kann er entsprechend verstärkt werden. Will man diese Operation einmal ausnahmsweise während der Verbrennung vornehmen, so ist äußerste Vorsicht am Platze. Für gewöhnlich soll an dem inneren Strom bis zur völligen Verkohlung oder Verflüchtigung der Substanz nichts geändert werden. Am besten nimmt man, wenn eine Verstärkung durchaus unvermeidlich ist, Vergasungs- und Verbrennungsflamme nebst Dach etwas zurück, läßt vorübergehend etwas abkühlen und verstärkt den Strom erst dann nur ganz allmählich.

Nur bei sehr schwer flüchtigen Stoffen kann es nützlich sein, das Schiffchen nicht ganz bis ans Ende des Einsatzrohres zu schieben, man muß dann aber den freiwerdenden Raum zwischen Schiffchen und Kapillare mit porösen Quarzstückchen ausfüllen. Noch einfacher ist es, wenn eine stärkere Erhitzung des Schiffchens notwendig wird, und man mit der Verbrennungsflamme

nicht weiter zurückgehen kann, weil sonst der Platinstern nicht mehr genügend erhitzt würde, noch einen Brenner zu Hilfe nehmen, auch mit diesem muß man jedoch äußerst vorsichtig verfahren und sich nur ganz allmählich der Substanz nähern.

Auch bei der doppelten Sauerstoffzuführung erscheint unter Umständen am Rande des Einsatzrohres ein Flämmchen. Es ist immer gut, dieses als Warnungssignal aufzufassen und sobald es eintritt, sofort mit der Vergasungsflamme, dann mit der Verbrennungsflamme und dem Dach etwas zurückzugehen und den äußeren Sauerstoffstrom zu verstärken, bis das Flämmchen wieder verschwunden ist und nur noch ein starkes Aufglühen des Platinsternes beobachtet wird. Dieser Zustand ist der günstigste und auf ihn sucht man bei der Verbrennung hinzuwirken. Bei solchen Stoffen, wie Zucker, Eiweiß, Weinsäure u. a., bei denen das Aufglühen des Sternes überhaupt ausbleibt, hat man dafür an der deutlich sichtbaren Zersetzung einen ebenso guten Maßstab, denn diese Stoffe, aber auch sehr hochsiedende von hohem Molekulargewicht, zersetzen sich unter Abscheidung von Kohle. Es ist dann nicht notwendig, mit dem Weiterschreiten des Brenners zu warten, bis auch die Kohle völlig verbrannt ist, sondern man kann diese vorläufig unbeachtet lassen und erst einmal die ganze Substanz durch Erhitzen verkohlen, und die Kohle erst zum Schluß unter Verstärkung des inneren Sauerstoffstromes verbrennen. Man sei jedoch vorsichtig und halte sehr schwarze, scheinbar ganz verkohlte, aber noch teerhaltige Zersetzungsprodukte nicht etwa für Kohle, es kann sonst vorkommen, daß dann bei unvorsichtigem Erhitzen plötzlich noch einmal viel Dämpfe entstehen, die wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes besonders gefährlich sind.

Bei sehr flüchtigen Stoffen, auch bei solchen von hoher Dampfspannung, z. B. Naphthalin, darf man die Vergasungsflamme niemals ganz wegnehmen, weil sonst die Gefahr entsteht, daß in das Kapillarrohr Substanz zurückdestilliert oder sublimiert. Bei solchen Stoffen ist Vorsicht am Platze; man kommt am leichtesten und ungefährdet ans Ziel, wenn man mit beiden Flammen weit vom Schiffchen entfernt bleibt, so daß der mittlere Teil nur ganz schwach erwärmt wird, man fühlt mit dem Finger und überläßt nun den Apparat einfach sich selbst, höchstens kontrolliert man von Zeit zu Zeit den Sauerstoffstrom. Man opfere

lieber einige Minuten — es ist gleichgültig, ob eine Verbrennung in 40 oder 60 Minuten beendet ist — als sich der Gefahr auszusetzen, daß unverbrannte Dämpfe über den Platinstern streichen und dadurch eine Analyse ganz verloren geht, der Zeitverlust ist dann sehr viel größer. Wer die Methode erst beherrscht, ist an solche Rücksichten weniger gebunden. Im übrigen ist es auch vorzuziehen, daß der Chemiker nicht bei der Verbrennung festgenagelt stehe, sondern daneben auch noch andere Arbeiten vornehme; das ist aber nur dann möglich, wenn man die Geschwindigkeit nicht übertreibt. Man kann trotzdem,

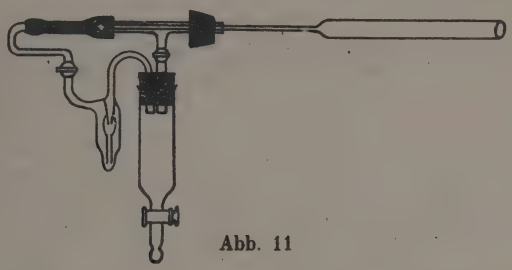

Abb. 11

wenn man nur über die genügende Zahl Absorptionsapparate verfügt, drei bis vier Verbrennungen am Tage spielend ausführen, noch mehr, wenn man mehrere Gestelle besitzt.

Zum Schluß wird ebenfalls auf den Vergasungsbrenner der Spalt aufgesetzt, das Rohr in seiner ganzen Länge mit Dächern überdeckt und der mittlere Teil vom Platinstern bis zum Kapillaransatz durchgeglüht. Nach wenigen Minuten ist gewöhnlich die abgeschiedene Kohle verbrannt und damit die Verbrennung beendet.

Man mäßigt allmählich die Flammen, so daß sich das Rohr langsam abkühlt, nimmt die Absorptionsapparate ab und das Rohr ist für eine neue Verbrennung bereit, wenn erforderlich nach Ersatz der verbrauchten Absorptionsschiffchen.

Die doppelte Sauerstoffzuführung hat sich noch in folgender Weise vereinfachen, verbessern und auf einen kleineren Raum zusammendrängen lassen, wie das aus der Abbildung 11 hervorgeht.

Der Blasenzähler ist nahe an das Chlorkalziumrohr gerückt, so daß das Gewicht beider auf das Verbrennungsrohr mit kurzem

U. OF ILL. LIB.

Hebelarm wirkt; dadurch ist das Verbrennungsrohr in der Mitte, wo es beim Erhitzen erweicht, weniger dem Verbiegen ausgesetzt. Außerdem wird auch der durch den Blasenzähler eintretende Sauerstoff noch einmal kurz vor seinem Eintritt durch Chlorkalzium getrocknet. Der zum Blasenzähler führende lange

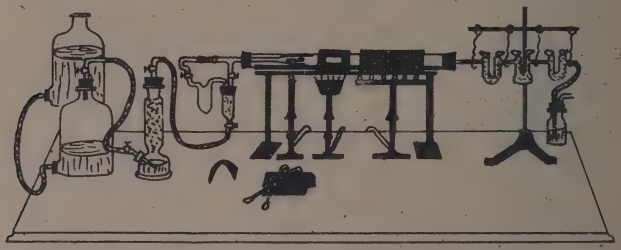

Abb. 12

Schlauch ist vermieden und damit auch die Gefahr, Feuchtigkeit in den bereits getrockneten Sauerstoff zu bringen. Die wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure im Blasenzähler können nur eine beschränkte, kurze Zeit den Gasstrom sicher trocknen, eine Erneuerung dieser Schwefelsäure ist aber immer unbequem.

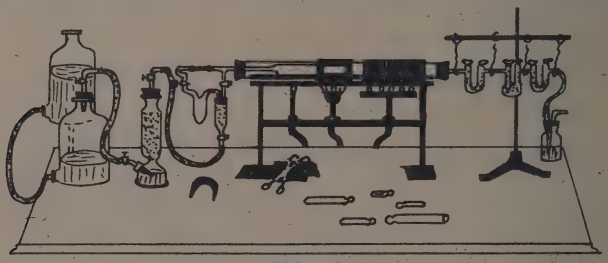

Abb 13

An Stelle der Quetschhähne sind ausschließlich Glashähne getreten. Die feinste Regelung des Sauerstoffstromes wird dadurch ermöglicht, daß man, wie schon auf S. 31 erwähnt, das Loch der Küken an den Glashähnen mit einer scharfen Dreikantfeile in der Drehrichtung, nach beiden Seiten spitz zulaufend, einfeilt, so daß man beim Öffnen dem Gase den Weg nur ganz allmählich freigibt.

Das kleine Chlorkalziumrohr, das man, ohne den Apparat unhandlicher zu machen, nicht gut vergrößern kann , nimmt nur eine verhältnismäßig geringe Menge Chlorkalzium auf. Obwohl

nur gut getrockneter Sauerstoff hindurchgeleitet wird, so kann doch durch den langen Gummischlauch Feuchtigkeit zugeführt werden. Man trockne daher von Zeit zu Zeit das Chlorkalzium, indem man es in einem weiten Reagensglas mit der freien Flamme vorsichtig erhitzt und fülle es erst wieder ein, wenn es dabei keinen Wasserdampf mehr abgibt. Dieses Trocknen muß immer geschehen, sobald man bei seinen Analysen stets zu viel

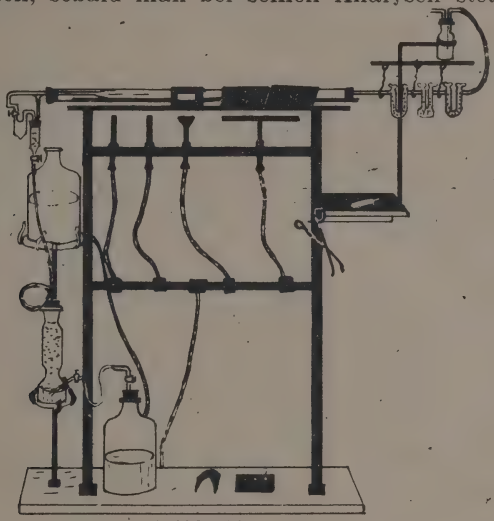

Abb. 14

Wasser, gewöhnlich etwa ½%, findet, meist liegt der Grund dafür an dieser Stelle.

Der ganze Verbrennungsapparat in seinem einfachsten Aufbau mit den beweglichen Stützen ist in Abb. 12, mit dem auf den Tisch zu stellenden festen Gestell, in Abb. 13 S. 52, auf dem tragbaren Universalstativ, in Abb. 14 abgebildet.

Die Verbrennung verpuffender und explosiver Stoffe

Stoffe, die sich beim Erhitzen lebhaft oder gar unter Verpuffung zersetzen, machen bei der Verbrennung nach den alten Methoden oft nicht geringe Schwierigkeit.

Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom läßt sich die Zersetzung dieser Substanzen mit jeder beliebigen Schnelligkeit vollziehen, wenn man ihnen ein träges, bei hohen Temperaturen nicht ver-

änderliches Material beimischt. Als solches eignet sich am besten gepulverter reiner Quarz, der wie auf S. 38 beschrieben, durch Erhitzen auf helle Rotglut und Abschrecken in kaltem Wasser mürbe und pörös gemacht und durch Ausziehen mit Salzsäure gereinigt worden ist. Steht dieser nicht zur Verfügung, so genügt auch grober, ebenfalls durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigter und ausgeglühter Quarzsand oder auch ebenso behandelte Kieselgur.

Zur Ausführung der Verbrennung benutzt man ausschließlich die doppelte Sauerstoffzuführung. Man füllt in das aus dem wie sonst vorbereiteten Verbrennungsrohr herausgezogene Einsatzrohr zunächst etwa 1 cm hoch grobes Quarzpulver von Stecknadelkopf- bis Erbsengröße, darüber mindestens 6 cm des ausgeglühten feinen Quarzpulvers und bringt dann aus einem im Exsikkator aufbewahrten, erst leer, dann mit der Substanz gewogenen, engen, etwa 10 cm langen Glasrohr die annähernd richtige Menge, 0,2—0,3 g Substanz auf den Quarz, indem man das bis nahe dem Quarzpulver in das Einsatzrohr eingeführte Wägerohr unter schwachem Klopfen hin und her dreht. Man zieht das Rohr vorsichtig zurück, so daß an ihm außen nichts haften bleibt, legt es vorläufig in den Exsikkator, um es später zurückzuwiegen. Über die ausgebreitete Substanz schichtet man etwa 3 cm hoch Quarzpulver und mischt nach Mitscherlich mit einem starken, vorn zugespitzten und zu einer Spiralwindung korkzieherartig gebogenen Kupferdraht, indem man diesen Draht gleichzeitig dreht und vorsichtig hin und her schiebt. Je explosiver der Stoff ist, desto inniger muß er mit dem trägen Material gemischt werden, und zwar so, daß die Mischung dem Auge durchaus gleichmäßig erscheint. Man zieht den Draht darauf bis eben über die Oberfläche des Quarzpulvers und fügt nun in kleinen Mengen, indem man den Draht jedesmal dreht und dann bis zur Oberfläche herauszieht, neues Quarzpulver hinzu. Auf diese Weise wird der Draht von etwa anhaftender Substanz befreit. Schließlich füllt man das Einsatzrohr bis etwa 3 cm vom Rande mit Quarzpulver, klopft vorsichtig eine Gasse, legt den Platinstern in den freien Raum und setzt damit das Einsatzrohr in das Verbrennungsrohr ein.

Die Verbrennung selbst wird wie gewöhnlich vorgenommen. Der Beginn kennzeichnet sich meist durch Schwärzung des

weißen Quarzpulvers. Ist die bei gutem Mischen immer gefahrlose Zersetzung vollendet, d. h. entweichen keine verbrennbaren Gase mehr, so wird schließlich unter Verstärkung des inneren und unter Mäßigung des äußeren Sauerstoffstromes das Einsatzrohr von vorn nach hinten durchgeglüht, bis der meist durch abgeschiedene Kohle schwarz gewordene Quarz wieder reinweiß erscheint.

Da, allerdings nur bei nicht genügendem Mischen, kleine Verpuffungen nicht ausgeschlossen sind, so stellt man der Vorsicht halber, was man übrigens auch immer tun kann, unmittelbar vor den Platinstern ein leeres kurzes Porzellanschiffchen und davor erst die Bleisuperoxydschiffchen. Dies verhindert, daß etwa aus einem Schiffchen fallendes Bleisuperoxyd mit dem Platinstern in Berührung kommt und ihn vergiftet, s. S. 10.

Auf die geschilderte Weise lassen sich auch wirkliche Sprengstoffe wie Schießbaumwolle usw. gefahrlos verbrennen, wenn man sie so fein zerreiben oder zerschneiden kann, daß sie sich auf eine Strecke von etwa 10 cm in dem inneren Einsatzrohr gleichmäßig verteilen lassen.

Sprengstoffe, bei denen Zersetzungs- und Explosionstemperatur nicht nahe zusammenfallen, wie z. B. Nitroglyzerin, können, ohne sie mit Quarz zu mischen, in einem dreiteiligen Schiffchen verbrannt werden. Nitroglyzerin z. B. spaltet zunächst beim Erwärmen gewaltige Mengen von Stickoxyden ab, so daß das ganze Rohr rotbraun gefärbt erscheint. Treffen die roten Dämpfe auf das angemessen erwärmte Bleisuperoxyd in den Schiffchen, so werden sie so energisch absorbiert, daß die braune Färbung hier wie mit einem Messer scharf abgeschnitten erscheint; die Verbrennung des Nitroglyzerins eignet sich besonders als Vorlesungsversuch, um die Methode vorzuführen und die außerordentliche Absorptionsfähigkeit des Bleisuperoxyds für nitrose Dämpfe zu zeigen.

Die Bestimmung der Asche

Enthält ein organischer Stoff unverbrennliche, also Mineralbestandteile, so bleiben sie nach der Verbrennung im Schiffchen zurück. Es kann daher ihre Menge einfach durch Wägen des Schiffchens bestimmt und ihre Natur durch Analyse festgelegt werden, vorausgesetzt natürlich, daß sie bei der in Betracht kom-

menden Temperatur nicht flüchtig sind. Es ist dabei gleichgültig, ob die Mineralbestandteile zur Zusammensetzung der verbrannten chemischen Verbindung gehören oder ob sie nur Verunreinigungen darstellen. Nicht selten findet man in Stoffen, die für rein gehalten wurden, Asche und erspart sich dadurch manchmal Fehlschlüsse, Mühe und Arbeit.

Bei der Bestimmung der Asche ist zu berücksichtigen, daß manche Bestandteile durch Sauerstoffaufnahme, also durch Oxydation, z. B. Eisen, ein höheres Gewicht vortäuschen können. Andere wieder, wie die Alkalien und die alkalischen Erden halten Kohlensäure zurück, die nach Überführung in die Chloride durch die dabei eintretende Gewichtsänderung bestimmt wird. Man rechnet sie der im Natronkalkrohr gefundenen Kohlensäure zu.

Im übrigen ist eine genaue Bestimmung nur dann erforderlich, wenn die Asche nicht eine zufällige Verunreinigung, sondern ein wesentlicher Bestandteil der Substanz ist. Sonst hat man zur Bestimmung der Aschenmenge nur das Schiffchen in seinem Wägegläschen zurückzuwiegen; Gewichtzunahme gleich Asche. Ist der Rückstand hygroskopisch, so muß er schnell in das Wägegläschen oder den Exsikkator gebracht werden, damit er keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann.

Manche Mineralbestandteile, z. B. Alkalisalze, bilden schmelzbare Aschen. Die Schmelze hält dann Kohlenstoff zurück, der der Einwirkung des Sauerstoffs auch beim stärksten Erhitzen entzogen bleibt. Man verwendet für solche Stoffe am besten poröse Schiffchen, die unter Umständen die ganze geschmolzene Flüssigkeit aufsaugen, während der Kohlenstoff zurückbleibt, der sich dann ohne weiteres verbrennen läßt.

Das gelingt beispielsweise auch bei phosphorhaltigen Stoffen, wenn der Gehalt an Phosphor einige Prozente nicht übersteigt. Wird der Gehalt jedoch höher, so muß man ebenso wie bei vielen alkalihaltigen Stoffen nach vollständiger Verkohlung die Verbrennung unterbrechen. Man nimmt das Schiffchen heraus, stellt es in eine flache Glasschale mit ebenem Boden und gießt in diese, n i c h t in das Schiffchen, stark verdünnte Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad. Die Flüssigkeit dringt von außen nach innen in das Schiffchen ein, laugt die löslichen Bestandteile, also auch die Phosphorsäure, vollständig aus, während die Kohle fest im Schiffchen liegen bleibt. Man gießt die

Säure ab, wiederholt das Verfahren einige Male mit reinem Wasser, trocknet das herausgenommene Schiffchen bei 120°, schieht es dann wieder in das bis dahin verschlossen gehaltene Verbrennungsrohr und setzt die Verbrennung fort.

Soll dabei auch gleichzeitig die Menge der Asche bestimmt werden, so ist das Schiffchen vor dem Auslaugen zu wiegen, ebenso die Absorptionsapparate. Die Zunahme dieser bei der zweiten Verbrennung gibt die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs, die natürlich von der erst gefundenen Aschenmenge abzuziehen ist.

Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene

In der Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung des Schwefels und der Halogene neben Wasserstoff und Kohlenstoff, gleichgültig, ob die betreffende Substanz stickstoffhaltig ist oder nicht, liegt ein großer Vorzug der Methode. Denn einmal wird an oft wertvollem Material gespart, und ferner werden diese Elemente mit den anderen in genau denselben Proben bestimmt, was namentlich für die technische Analyse nicht selten von Bedeutung ist, endlich sind alle sonst bekannten Methoden für die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in organischen Stoffen nicht gleichmäßig gut für alle Substanzen brauchbar. Wenn man zudem in Betracht zieht, daß für sehr flüchtige Stoffe, und um solche handelt es sich sehr oft, ganz zuverlässige Verfahren überhaupt kaum bekannt sind, so wird man die gleich zu schildernden Methoden selbst in solchen Fällen bevorzugen, wenn eine gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nicht beabsichtigt ist, wenn es sich also nur um Bestimmung von Schwefel und Halogen allein handelt. In solchen Fällen kommt man auch mit einem kürzeren Verbrennungsrohr aus. Man wird daher in Laboratorien, wo solche Bestimmungen öfter vorkommen, für diesen Zweck einen besonderen Apparat herrichten. Es sei schon hier betont, daß man dann bei Schwefel als Absorptionsmittel Soda benutzt, so daß aus der schnell hergestellten Lösung nur die Schwefelsäure ausgefällt zu werden braucht.

Für die Bestimmung der Halogene sind überhaupt nur zwei Wägungen, nämlich der Silberschiffchen vor und nach der Absorption nötig.

Einfachere Methoden sind kaum denkbar.

Bestimmung des Schwefels

Die gleichzeitige Bestimmung des Schwefels neben der des Wasserstoffs und Kohlenstoffs ändert an dem beschriebenen Verfahren nichts, auch wenn Stickstoff vorhanden ist, denn das in dem Schiffchen vorgelegte Bleisuperoxyd hält unter gewissen Bedingungen die Oxyde des Schwefels ebenso sicher zurück wie die Oxyde des Stickstoffs.

Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Stoffe im Sauerstoffstrom mit Platin als Katalysator wird nicht nur Schwefeldioxyd, sondern auch Schwefeltrioxyd gebildet. Zwar werden beide gleichmäßig gut vom Bleisuperoxyd als Bleisulfat zurückgehalten, aber das schwerer flüchtige Schwefeltrioxyd verlangt eine höhere Temperatur, um genügend in Bewegung gesetzt zu werden und mit dem im Schiffchen liegenden Absorptionsmittel ausreichend in Berührung zu kommen. Außerdem entsteht bei der Verbrennung organischer Stoffe immer Wasser, das sich bei Temperaturen unter 320° mit dem Schwefeltrioxyd zu Schwefelsäure vereinigt, die einmal gebildet an den inneren Wänden des Verbrennungsrohres entlang kriecht und sich so der Absorption durch das Bleisuperoxyd entzieht. Es muß daher auch aus diesem Grunde der vordere Teil des Rohres genügend hoch, nämlich auf mindestens 320° erhitzt werden, was, wie schon angegeben, in einfacher und sicherer Weise durch das auf S. 8 beschriebene horizontale Flammenrohr, mit seinen etwa zwanzig, fast blau brennenden Flämmchen erreicht wird. Die Höhe des verstellbaren Flammenrohres und die Höhe der Flämmchen wird ein für allemal bestimmt, indem man ein Thermometer in das Verbrennungsrohr auf ein eingeschobenes Schiffchen legt und bei aufgesetztem Dach auf die gewünschte Temperatur einstellt.

Es kommt hierbei natürlich auf einige Grade nicht an, da erst gegen 300° eine ganz unbedeutende Abspaltung von Sauerstoff aus dem Bleisuperoxyd beginnt, die erst deutlich bei 350° wird. Vollständige Umwandlung in Mennige tritt erst bei 450° ein. Übrigens wird das in dem dem Platinstern zugewandten Ende des Schiffchens liegende Bleisuperoxyd erheblich über 350° erhitzt, und zwar ohne Schaden, weil hier sicher der gesamte zu Schwefeltrioxyd verbrannte Schwefel, vielleicht auch das Schwefeldioxyd, durch die entstandene Mennige zurückgehalten wird. Sicher findet man, wenigstens bei der Verbrennung nicht zu

schwefelarmer Stoffe, diesen Teil des Bleisuperoxyds, meist einige Zentimeter weit, durch und durch in weißes Bleisulfat verwandelt.

Das vorzulegende Bleisuperoxyd darf weder Kohlensäure, also in Gestalt von Karbonaten, auch nicht die geringste Spur organischer Stoffe, noch Schwefelsäure, noch, wenn es auch zum Festhalten von Chlor und Brom dienen soll, Halogen enthalten.

Für die Schwefelbestimmung bei der Verbrennung wird nun wie folgt verfahren:

Etwa 8—9 g Bleisuperoxyd werden auf drei kleine, gewöhnliche, etwa 8 cm lange Porzellanschiffchen verteilt und diese, ohne etwas zu verschütten, in den vorderen Teil des Verbrennungsrohres eingeführt. Das erste Schiffchen wird dem Platinstern auf etwas 5—7 cm genähert, die anderen beiden schließen sich dem ersten unmittelbar an. Am vorderen Stopfen bleiben mindestens 10 cm frei. Noch sicherer gelingt die Absorption, wenn man an Stelle der ersten beiden Schiffchen eines der schon auf S. 43 beschriebenen, 14 cm langen anwendet, dessen weitere Rundung sich dem inneren Bogen des Verbrennungsrohres möglichst anschmiegt. Solches Schiffchen nimmt etwa 6 g Bleisuperoxyd auf, und von ihm wird fast immer die ganze vorhandene Schwefelmenge festgehalten, in dem zweiten kleineren findet man meist nur Spuren.

Die starke Annäherung der Bleisuperoxydschiffchen an den Kontaktstern ist trotz der Gefahr, daß das hier liegende Superoxyd einen Teil seines Sauerstoffs verliert, notwendig, damit schon hier das ganze entstandene Schwefeltrioxyd zurückgehalten wird.

Waren in der Substanz auch nur wenige Prozent Schwefel, so findet man gewöhnlich den vordersten Teil des Superoxyds fast völlig in Bleisulfat verwandelt, bei schwefelarmen erstreckt es sich meist über eine größere Fläche und ist auch aus diesem Grunde weniger sichtbar, man macht dann vorteilhaft mit derselben Beschickung mindestens zwei Verbrennungen und arbeitet erst dann den Inhalt der Schiffchen, nämlich wie folgt, auf:

Nachdem sich das Verbrennungsrohr abgekühlt hat und die Absorptionsapparate abgenommen sind, zieht man mit dem vorn zu einem zugespitzten Häkchen umgebogenen Kupferdraht die Bleisuperoxydschiffchen so vorsichtig heraus, daß von dem In-

halt nichts verloren geht. Jedes Schiffchen wird, wenn es das vordere Ende des Verbrennungsrohres erreicht hat, mit der Pinzette ergriffen, das Bleisuperoxyd vorsichtig in ein kleines Becherglas geschüttet und die gut abgeklopften Schiffchen in ein genügend langes Reagensglas getan. Für die großen Schiffchen muß man sich entsprechend lange Glasröhren, wenn nötig, selbst herstellen. Man übergießt die Schiffchen mit etwa 5%iger reiner Sodalösung (frei von Schwefelsäure) und erwärmt einige Zeit im kochenden Wasserbad. Die heiße Sodalösung wird danach auf das im Becherglase befindliche Bleisuperoxyd gegossen, die Schiffchen noch zweimal in gleicher Weise mit neuer Sodalösung behandelt und die der ersten hinzugefügt, bis man im ganzen etwa 60 ccm Flüssigkeit hat. Man erwärmt nun das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas mit dem Bleisuperoxyd eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad, indem man mit einem Glasstab die Klümpchen zerdrückt und von Zeit zu Zeit das zu Boden gegangene Bleisuperoxyd aufrührt. Schließlich wird die ganze Flüssigkeit mit dem Bleisuperoxyd in einen Meßzylinder gegossen, mit etwas Wasser nachgespült und nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Da das spezifische Gewicht des Bleisuperoxyds etwa 7 ist und man gegen 7 g davon angewendet hat, so nehmen diese etwa 1 ccm ein. Man füllt daher beispielsweise nicht auf 100, sondern auf 101 ccm auf, man hat dann erst im ganzen 100 ccm Flüssigkeit. Man filtriert nunmehr einen aliquoten Teil, etwa 95 ccm, durch ein trockenes Filter in ein Becherglas. Man kommt dabei schneller zum Ziele, allerdings unter Verlust von etwas mehr Flüssigkeit, wenn man nicht ein kleines glattes Filter, sondern ein Faltenfilter von etwa 6 cm Höhe benutzt. Man rührt das Bleisuperoxyd vorher durch Schütteln des Meßzylinders auf und gießt das trockne Filter mit der Flüssigkeit voll. Diese läuft anfangs trübe durch, man muß sie daher einige Male zurückgießen, da sie aber sehr schnell filtriert, so bekommt man sie trotzdem in wenigen Minuten klar.

Das Filtrat wird vorsichtig, natürlich bei bedecktem Becherglase, mit Salzsäure angesäuert, dann erwärmt und schließlich in bekannter Weise mit Bariumchlorid gefällt. Das gewogene Bariumsulfat ist dann noch auf 100 ccm Flüssigkeit umzurechnen.

Das Verbrennungsrohr, der Kontaktstern und der vordere Teil des Einsatzrohres halten unter Umständen nicht unmerkliche

Mengen Schwefelsäure zurück, so daß es, wenigstens bei genauen Analysen, erforderlich ist, Rohr, Einsatzrohr und Platinstern aus- und abzuspülen. Hierzu zieht man das Einsatzrohr heraus und taucht es mit der Mündung, ohne es vom Blasenzähler und Chlorkalziumrohr zu trennen, in ein genügend weites, einige Kubikzentimeter Wasser enthaltendes Reagensglas und bewegt es darin einige Male auf und nieder. Es genügt dabei, daß nur die ersten drei Zentimeter des Einsatzrohres benetzt werden. Man läßt das Rohr über dem Reagensglas abtropfen, gibt die Flüssigkeit zu der Sodalösung, natürlich bevor sie auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wurde, und wiederholt das Abspülen noch einmal mit der gleichen Menge Wasser. Dann wird der Kontaktstern aus dem Verbrennungsrohr genommen und ebenfalls im Reagensglas je mit einigen Kubikzentimetern Wasser zweimal gespült. Dieses Wasser läßt man in das auf der einen Seite mit dem Daumen verschlossene Verbrennungsrohr fließen, das man einige Male hin und her neigt, so daß namentlich die Stelle, wo der Kontaktstern gelegen hat, gut abgewaschen wird. Auch dieses Wasser gibt man zur Sodalösung und wiederholt das Ausspülen noch einmal in gleicher Weise.

Einsatzrohr und Verbrennungsrohr stellt man dann aufrecht hin; schon nach kurzer Zeit ist das Wasser so weit abgetropft, daß man, nachdem der nasse Rand mit einem Tuch abgewischt wurde, den Platinstern wieder einführen und mit einer neuen Verbrennung beginnen kann. Weniger Zeit verliert man, wenn man ein zweites Verbrennungsrohr vorrätig hält.

Bei der Schwefelbestimmung ist vom Gebrauch poröser Porzellanschiffchen zur Aufnahme der Substanz abzuraten, da sie immer in geringer Menge Sulfat (Gips) enthalten, das sich nur durch oft wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salzsäure vollständig entfernen läßt. Ebenso halten die porösen Schiffchen nach der Verbrennung Schwefelsäure zurück und müssen daher sehr sorgfältig ausgewaschen werden, was manchmal nicht wenig Zeit beansprucht.

Soll nur der Schwefel, also ohne Wasserstoff und Kohlenstoff, bestimmt werden, so läßt sich das Verfahren, wie schon erwähnt, noch dadurch weiter vereinfachen, daß man an Stelle des Bleisuperoxyds reine kalzinierte Soda benutzt.

Etwa 4 g solcher Soda werden, auf ein großes und ein kleines oder auf drei kleine Porzellanschiffchen gleichmäßig verteilt, in den vorderen Teil des Verbrennungsrohres bis nahe an den Kontaktstern geschoben. An Stelle des Chlorkalziumrohres steckt man in den durchbohrten Stopfen ein kurzes Glasrohr und schließt unmittelbar daran eine kleine, mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche oder ein Peligotrohr oder dgl. an. Das Wasser dient nur zur Beurteilung des Gasstromes, kann aber nach beendeter Verbrennung auf Schwefelsäure geprüft werden, wovon man aber bei richtiger Arbeit nichts finden wird.

Man leitet die Verbrennung wie gewöhnlich, während das vordere Ende des Rohres mit den Sodaschiffchen durch die etwas höher gedrehten Flammen des Flammrohres auf etwa 400° erhitzt wird. Bei niedrigerer Temperatur bilden sich schwer absorbierbare Nebel. Nach beendeter Verbrennung läßt man in langsamem Sauerstoffstrom erkalten, entleert die herausgenommenen Schiffchen in ein Becherglas, spült sie, wie auch das Verbrennungs- und Einsatzrohr in der schon beschriebenen Weise mit Wasser aus, fügt dieses zur Soda, die man nun in genügender Menge Wasser unter Erwärmen auflöst. Nachdem man zur Oxydation der schwefligen Säure einige Tropfen Brom hinzugegeben und erwärmt hat, säuert man mit Salzsäure an, erhitzt auf dem Wasserbade, bis alles Brom vertrieben ist und fällt mit Bariumchlorid.

Auf die beschriebene Weise läßt sich der Schwefel in allen organischen Verbindungen, seien sie leicht oder schwer flüchtig, mit so großer Genauigkeit und Geschwindigkeit bestimmen, wie sie von keiner anderen Methode erreicht, geschweige denn übertroffen wird.

Bestimmung der Halogene

Bei der Verbrennung halogenhaltiger, organischer Stoffe im Sauerstoffstrom mit Platin als Kontaktsubstanz treten Chlor und Brom zum Teil frei, zum Teil in Form ihrer Wasserstoffverbindungen auf, Jod ausschließlich frei. Sämtliche Halogene und ihre Wasserstoffverbindungen werden bei hoher Temperatur von fein verteiltem Silber ohne Verlust zurückgehalten. Da jedoch das Silber auch die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe entstehende salpetrige und Salpetersäure festhält und diese

erst bei sehr hoher Temperatur und nicht einmal vollständig wieder abgibt, so muß die Bildung des salpetrigsauren und salpetersauren Silbers dadurch verhindert werden, indem man das Silber auf mindestens 500—600° erhitzt.

Es ist nicht notwendig, das umständlich und schwierig rein darzustellende molekulare Silber zu verwenden, es genügt vollkommen, das bei Schuchardt[1]) käufliche, sogenannte pulverförmige Silber. Schließlich eignet sich auch dazu Silber in Form von Rollen aus feinem Drahtnetz. Das ist jedoch, besonders da das Silber bald verbraucht wird, wesentlich teurer.

Das gebildete Halogensilber wird durch Behandeln mit verdünnter Zyankaliumlösung und sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser entfernt, und so das zurückbleibende Silber wieder gebrauchsfähig.

Man bringt etwa 20 g Silberpulver in ein 14 cm langes, vorher ausgeglühtes Porzellanschiffchen und schiebt das noch einmal ausgeglühte, im Exsikkator erkaltete und gewogene Schiffchen bis nahe an den Platinstern.

Für das Wägen der großen Porzellanschiffchen hat man entsprechend große Wägegläschen, die nicht mit zwei, sondern mit vier in gleichen Zwischenräumen rings um den vorderen Teil des Glasrohrs angeschmolzenen Beinchen versehen sind. Wie man das Wägeglas auch stellen mag, est steht immer fest auf zwei Beinen und kann nicht ins Rollen geraten.

Bei stickstoffhaltigen Stoffen muß noch mindestens ein 14 cm langes, besser auch noch ein kleines Schiffchen von 8 cm Länge mit Bleisuperoxyd in den vorderen Teil des Rohres gestellt werden, um die entstehenden Oxyde des Stickstoffs festzuhalten.

Die genügend hohe Temperatur des Silberschiffchens erzielt man durch ein besonderes, nur etwa 14 cm langes Flammenrohr mit etwa 15 Flammen, die so eingestellt werden, daß die vorgeschriebene Temperatur sicher erreicht wird. Die Bleisuperoxydschiffchen behalten ihr gewöhnliches Flammenrohr.

Nach beendeter Verbrennung und angemessener Abkühlung im Sauerstoffstrom wird das Silberschiffchen in das Wägegläschen zurückgebracht und zurückgewogen; die Gewichtszunahme gibt unmittelbar die Menge des Halogens an.

[1]) Theodor Schuchardt G. m. b. H., Görlitz.

Ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung der Halogene ist nicht denkbar.

Sind verschiedene Halogene in der Substanz vorhanden gewesen, so findet man sie natürlich sämtlich im Silber und kann sie nach bekannten Methoden der quantitativen Analyse trennen und bestimmen.

Gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel

Das beschriebene Verfahren wird etwas umständlicher in den seltenen Fällen, wo die zu analysierende Substanz neben Halogen auch gleichzeitig Schwefel enthält, gleichgültig, ob sie stickstofffrei ist oder nicht. In diesem Falle müssen wiederum außer dem gewogenen Silberschiffchen auch noch Bleisuperoxydschiffchen vorgelegt werden. Der zu Trioxyd verbrannte Teil des Schwefels wird dann von dem Silber als Silbersulfat zurückgehalten, während das entstandene Dioxyd über das Silber hinweg in das Bleisuperoxyd geht. Die Halogene werden vom Silber vollständig absorbiert.

Nach beendeter Verbrennung werden die Bleisuperoxydschiffchen zur Bestimmung des Schwefels, wie schon beschrieben, mit Sodalösung extrahiert, filtriert, ausgewaschen und das mit dem Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr, dem Einsatzrohr und dem Platinstern vereinigte Filtrat mit Salzsäure angesäuert.

Das zurückgewogene Silberschiffchen mit Inhalt wird mehrmals mit Wasser ausgekocht und so das Silbersulfat gelöst. Aus dem Filtrat fällt man das Silber mit Salzsäure aus, kocht auf, filtriert von dem zusammengeballten Silberchlorid ab, wäscht gut mit heißem Wasser aus und fällt mit Bariumchlorid. Die gefundene Schwefelsäure, als SO_4 berechnet, wird von der Gewichtzunahme des Silberschiffchens abgezogen, Die bleibende Zunahme gibt das Halogen an. Dem mit heißem Wasser erschöpften Silberpulver wird das Halogen durch Behandeln mit verdünnter Zyankaliumlösung entzogen und das Silber wie schon beschrieben wieder gebrauchfähig gemacht.

Selbstverständlich lassen sich auch hier in der gleichen Weise die verschiedenen Halogene zusammen bei der Verbrennung vom Silber zurückhalten, voneinander trennen und bestimmen. Unter Umständen wird man in seltenen Fällen die Halogene auch ge-

trennt auffangen und bestimmen können, wenn man berücksichtigt, daß Chlor und Brom auch von Bleisuperoxyd leicht und vollständig in Gestalt basischer Halogenide festgehalten werden. Diese lassen sich daraus mit verdünnter Sodalösung ausziehen und im Filtrat mit Silbernitrat fällen usw. Im Filtrat davon findet sich der Schwefel. Jod wird von Bleisuperoxyd nicht festgehalten. Dieser Umstand gewährt die Möglichkeit einer Trennung.

III. Der elektrische Verbrennungsofen

Laboratorien, die über Heizgase nicht verfügen, können Verbrennungen in der beschriebenen Art mit Barthelschen Spiritusbrennern sehr wohl ausführen. Für die Erhitzung des Platinsternes benutzt man am besten einen Brenner mit aufgesetztem

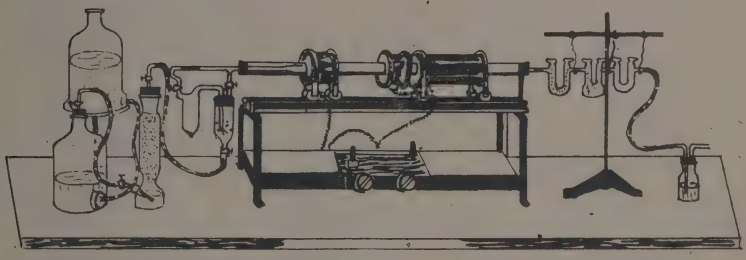

Abb. 15

Spalt, der in seiner Wirkung etwa einem Teklubrenner entspricht und einen gleichen Brenner für die Vergasung der Substanz. Für die Erhitzung der Absorptionsschiffchen genügt die kleinste Sorte dieser Spiritusbrenner ebenfalls mit Spalt; es empfiehlt sich sogar, den Raum direkt über der Flamme von Absorptionsschiffchen ganz frei zu lassen.

Steht elektrischer Strom zur Verfügung, so ist der nach unseren Angaben für die vereinfachte Methode umgeänderte elektrische Verbrennungsofen von Heraeus bei weitem vorzuziehen.

Die Abbildung 15 gibt diesen Ofen mit den Absorptionsapparaten und der doppelten Sauerstoffzuleitung wieder.

Das auf vier Beinen ruhende Gestell trägt in einer Rinne das Verbrennungsrohr; über ihm, es ganz umschließend, laufen auf

je vier Rädern und nach beiden Seiten verschiebbar die mit Platinwiderstand versehenen Heizkörper.

Der hintere Heizkörper, etwa 15 cm lang, kann mit Hilfe des unter ihm liegenden, auch auf der Figur sichtbaren Vorschaltwiderstandes allmählich angewärmt, aber auch so stark erhitzt werden, daß das in seinem Innern liegende Rohrstück zur hellen Rotglut gelangt; man sieht, daß dieser Heizkörper die Funktion der Vergasungsflamme ausübt.

Der zweite, vordere Heizkörper besteht aus zwei starr miteinander verbundenen Teilen, von denen der hintere etwa 8 cm lange einen solchen Widerstand besitzt, daß das in ihm liegende Rohrstück zur hellen Rotglut kommt, es dient also zur Erhitzung des Platinsternes. Das mit ihm verbundene längere Stück enthält einen Widerstand, der eine Erhitzung des Rohres in der ganzen Länge auf 320° bewirkt. Um diesen Körper nicht übermäßig lang machen zu müssen und dennoch den vordersten Teil des Rohres in der Nähe des Stopfens so hoch erhitzen zu können, daß sich hier kein Wasser verdichtet, oder daß sich das verdichtete wieder verflüchtigen läßt, steckt in diesem Körper ein etwa 15 cm langes, etwas mehr als halbkreisförmig gebogenes Stück Nickelblech, das zum Schluß aus dem Heizkörper je nach Bedürfnis herausgezogen wird und dann genügend Wärme nach vorn leitet.

Am unteren vorderen Teile des Gestelles sieht man den Schalter, mit dessen Hilfe man den vorderen und hinteren Heizkörper zusammen oder jeden für sich mit Strom versorgen kann.

Über die Ausführung der Verbrennung selbst ist wenig zu sagen. Nachdem das Rohr mit oder ohne Absorptionsschiffchen durch Anheizen und Überleiten von Sauerstoff getrocknet ist, werden die Absorptionsapparate angefügt, auf Dichtigkeit geprüft usw. Der vordere Körper wird zuerst eingeschaltet und nachdem der Kontaktstern glühend geworden ist, die Substanz eingeführt. Je nach ihrer Flüchtigkeit wird der hintere Heizkörper mehr oder weniger erhitzt und mehr oder weniger weit vorgerückt, so daß eine langsame, regelmäßige Vergasung eintritt. Bei schwer flüchtigen Stoffen muß man den Heizkörper von Zeit zu Zeit etwas beiseite rücken, um die Vergasung zu beobachten und zu regulieren. Ist die Verflüchtigung beendet, so geht man mit dem hinteren Heizkörper rückwärts und glüht

unter Verstärkung des inneren Sauerstoffstromes von hinten nach vorn durch, bis die beiden Heizkörper aneinanderstoßen und das ganze Rohr durchgeglüht war.

Der elektrische Ofen hat den Nachteil, daß man das vordere Ende des Einsatzrohres und den Platinstern nicht sehen kann, so daß man, besonders wenn man die Eigenschaften der Substanz noch nicht genau kennt, vorsichtiger und langsamer verfahren muß. Er hat dagegen den Vorteil, daß das Rohr sehr gleichmäßig erhitzt und daher weniger beansprucht wird, so daß es demgemäß auch eine sehr große Zahl von Verbrennungen aushält, allerdings kaum mehr, als auch bei der Gasheizung möglich ist, wenn man vorsichtig verfährt. Von strahlender Hitze wird man beim elektrischen Ofen gar nicht belästigt.

IV. Die technische Analyse

Eine technische Methode der Elementaranalyse in dem Sinne, als ob man sich für sie mit einer geringeren Genauigkeit als bei rein wissenschaftlichen Arbeiten begnügen könne, gibt es natürlich nicht. Im Gegenteil, während der wissenschaftliche Chemiker unter Umständen selbst aus einer schlechten Analyse noch immer die Formel einer chemischen Verbindung richtig errechnen kann, wird der Techniker, der eine ähnliche Kontrolle z. B. bei der Analyse von Steinkohlen, Schmierölen usw. nicht hat, durch mangelhafte Analysen noch leichter zu falschen Ergebnissen kommen.

Trotzdem wird man sich in einem technischen Laboratorium, das oft mit der Untersuchung derselben Materialien betraut wird, manchmal insofern eine Erleichterung verschaffen können, als man die für einen bestimmten Zweck praktischste und einfachste Einrichtung auswählt und sie dauernd bereit hält.

Im allgemeinen wird allerdings gerade der in der Praxis stehende Chemiker eine Einrichtung bevorzugen, die er möglichst für alle Fälle gleichmäßig benutzen kann. Dafür hat sich als am meisten geeignet die doppelte Sauerstoffzuleitung der einen oder der anderen Form herausgestellt. Für bestimmte Zwecke, z. B. für die Analyse von Steinkohlen, Koks usw., kommt man jedoch ebenso sicher mit der einfachen Sauerstoffzuführung

zum Ziel, sie muß sogar benutzt werden, wenn man den noch zu beschreibenden Doppelofen verwenden will.

Von den wichtigsten Stoffen, die in technischen Laboratorien elementaranalytisch zur Untersuchung zu kommen pflegen, sind zu nennen außer den Steinkohlen, die das Hauptkontingent stellen, Petroleum und seine Destillationsprodukte, namentlich Schmieröle, aber auch andere fette Öle, z. B. Gemische von Mineralölen und fetten Ölen, Peche und Teere der verschiedensten Art, besonders da sich Steinkohlen-, Fett-, Mineralöl-Peche und -Teere, auch die natürlichen Asphalte durch die Elementaranalyse einigermaßen unterscheiden lassen. Sehr brauchbar auch für technische Analysen ist die Methode der Schwefelbestimmung nicht nur in organischen Stoffen, z. B. in Kautschuk, Faktis, sondern auch in solchen mineralischer Natur, z. B. in Kiesen und Blenden, auch in deren Abbränden und in gebrauchter Gasreinigungsmasse. Besonders bewährt hat sich die Verbrennung des Pyrits mit doppelter Sauerstoffzuführung, so daß diese noch eingehend beschrieben werden soll. Alle diese Schwefelbestimmungen werden an Genauigkeit von keiner der sonst üblichen Methoden übertroffen, von den meisten nicht erreicht.

1. Über die Elementaranalyse von Mineralölen, fetten Ölen, Pechen und Teeren ist dem schon Gesagten nicht viel hinzuzufügen. Man benutzt die doppelte Sauerstoffzuleitung, wägt die Substanz im geteilten Porzellanschiffchen ab und schiebt sie, um gleichzeitig auch den vorhandenen Schwefel mitbestimmen zu können, in das vorn mit Bleisuperoxydschiffchen beschickte, sonst wie gewöhnlich vorbereitete Rohr, d. h. das geteilte Schiffchen mit der Substanz ruht im Einsatzrohr, davor der schwer schmelzbare, mit feinem Platindraht umwickelte Glasstab und der Platinstern etwas in das Einsatzrohr hineinragend. Da es sich meist um nicht sehr flüchtige Stoffe handelt, so kann man sich der Substanz, nachdem man hinten die allmählich hochgeschraubte Vergasungsflamme entsprechend aufgestellt hat, mit der Verbrennungsflamme und ihrem Dache verhältnismäßig schnell von vorn nähern, bis die Verbrennung einsetzt. Dann geht man zweckmäßig zunächst wieder mit Dach und Verbrennungsflamme etwas zurück. Die Vergasungsflamme bleibt in diesem Stadium unverrückt an ihrer Stelle. Man muß unter allen Umständen vermeiden, daß sich

oben im Einsatzrohr zwischen Schiffchen und Platinstern teer- und pechartige Destillationsprodukte verdichten, die schließlich herabfließen und plötzlich vergasen. Das wird aber leicht vermieden, wenn man den vorderen Teil des Einsatzrohres durch Verbrennungsflamme und Dach genügend heiß hält und überhaupt ausschließlich die Vergasung von vorn nach hinten vornimmt. Ist erst eine völlige Verkohlung eingetreten, dann rückt man auch die allmählich ganz hochgeschraubte Vergasungsflamme näher und verbrennt schließlich die abgeschiedene Kohle mit der zu Hilfe genommenen Vergasungsflamme und dem Dach von vorn nach hinten, indem man auch den inneren Sauerstoffstrom verstärkt, den äußeren entsprechend mäßigt.

2. Die wichtigste der technischen Elementaranalysen ist die der Steinkohle, nicht nur für den Gastechniker, der ihrer für die Beurteilung und Kontrolle seiner Kohlen bedarf, sondern für jeden technischen Betrieb, der sich der Steinkohlen als Feuerungsmaterial bedient. Sie gestattet sowohl eine dauernde Kontrolle über die allgemeine Beschaffenheit der Kohle, sie gibt auch direkt alle Daten für die Berechnung des Gesamtheizwertes, der Verbrennungswärme, nach der Dulongschen Regel. Dies trifft bekanntlich nach Bunte[1]), dessen Versuche im Chemischen Staatslaboratorium von Dennstedt durchaus bestätigt wurden, bei Steinkohlen so genau mit den kalorimetrischen Werten zusammen, daß sie für die technische Beurteilung und dauernde Überwachung einer Steinkohle nicht nur durchaus genügt, sondern sogar der nur technischen — nicht wissenschaftlichen — kalorimetrischen Bestimmung, wenigstens für nicht sehr große Betriebe vorzuziehen ist.

Die genaue wissenschaftliche Bestimmung ist aber so umständlich und verlangt so kostbare Apparate, daß sie für den Techniker, der seine Analysen selbst macht, gar nicht in Frage kommt, sie ist aber auch aus dem Grunde überflüssig, weil die Unterschiede in der Zusammensetzung der aus einer großen Kohlenmenge gezogenen Durchschnittsprobe größer sind als die Differenz zwischen der genauen kalorimetrischen Bestimmung und den aus der Elementarzusammensetzung errechneten Werten.

[1]) Die Resultate der Heizversuchsstation München. Zeitschrift d. V. d. I. 1882. 26. 440.

Ist nun die Elementaranalyse an sich schon einfacher als die selbst nur technisch durchgeführte kalorimetrische Bestimmung, so gibt sie außerdem noch gleichzeitig die Menge der Asche und des Schwefels an, die sonst noch besondere Operationen verlangen.

Es ist vorauszusehen, daß man in nicht zu ferner Zeit die Steinkohlen allgemein, wenigstens in den technischen Betrieben, nur noch nach Heizwert handeln wird; wir haben uns daher angelegen sein lassen, gerade die Elementaranalyse der Steinkohle zu vereinfachen, daß sie leicht und bequem auch in nicht rein chemischen Betrieben, wo oft ein wissenschaftlich gebildeter Chemiker fehlt, z. B. in Brauereien, laufend durchgeführt werden kann.

Hier noch mehr als bei anderen technischen Analysen ist es nötig, sich nicht mit einer Bestimmung zu begnügen; es kann, da jede andere Kontrolle fehlt, die Analyse nur dann als einwandfrei angesehen werden, wenn zwei in den üblichen Grenzen übereinstimmende Bestimmungen vorliegen.

Da Steinkohlen im allgemeinen bei vorsichtigem Erhitzen einer sehr gleichmäßig verlaufenden Zersetzung unterliegen, so lassen sie sich durchaus sicher mit der einfachen Sauerstoffzufuhr, schneller allerdings mit der doppelten verbrennen. Die Kohle wird im dreiteiligen Porzellanschiffchen abgewogen, in das getrocknete, mit Bleisuperoxyd beschickte und mit den Absorptionsapparaten versehene Verbrennungsrohr eingesetzt und von vorn nach hinten verbrannt, während die Vergasungsflamme, dem Schiffchen zwar möglichst nahegerückt, unbewegt stehen bleibt. Versucht man umgekehrt, also von hinten nach vorn, d. h. mit dem Sauerstoffstrom zu verbrennen, so wird die Verbrennung zu lebhaft und führt, wenn man etwa den Sauerstoffstrom entsprechend verstärken will, unvermeidlich zum Mißerfolg.

Da das bei der Zersetzung der Steinkohlen sich in großer Menge bildende Methan wegen seiner hohen Entzündungstemperatur schwer verbrennlich ist, so kann die Verbrennung nur vollständig werden, wenn man den Platinstern zur hellsten Rotglut erhitzt; es muß also ein besonders starker Verbrennungsbrenner ausgewählt werden. Bei der Zersetzung entstehende andere brennbare Gase, zumal Wasserstoff, erniedrigen die Verbrennungstemperatur des Methans und erleichtern damit die Verbrennung.

Die beginnende Verbrennung kennzeichnet sich auch hier durch das in der Nähe des vorderen Stopfens verdichtete Wasser. Man beobachtet die von vorn nach hinten fortschreitende Zersetzung der Kohle; erlahmt sie, so nähert man sich mit Dach und Brenner, bis die Kohle völlig entgast ist. Dabei muß das der Kohle zugewandte Ende des Platinsternes immer hellglühend bleiben. Erst zum Schluß geht man mit der Vergasungsflamme vor, setzt auch hinten ein Dach auf, glüht von vorn nach hinten durch und läßt schließlich im Sauerstoffstrom erkalten.

Noch einfacher gestaltet sich die Verbrennung von Koks. Da brennbare Gase nicht mehr entweichen, so kann man ihm schnell erst von vorn, dann von hinten mit großer Flamme naherücken.

Sehr schwer verbrennlichen Koks verbrennt man im Quarzrohr. Siehe Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, S. 76.

Gerade für die Analyse der Steinkohle hat sich der Doppelofen, in dem man zwei Verbrennungen nebeneinander gleichzeitig ausführen kann, gut bewährt.

Das Doppelgestell unterscheidet sich von dem einfachen dadurch, daß in ihm zwei eiserne Schienen, sich berührend, nebeneinander liegen; man kann also zwei Verbrennungsröhren nebeneinander legen, in gleicher Weise beschicken und mit Absorptionsapparaten versehen. Man braucht nur einen Sauerstoffbehälter; der Sauerstoffstrom wird hinter dem Trockenturm durch ein Gabelrohr geteilt.

Für die Erhitzung der Bleisuperoxydschiffchen genügt ein Flammenrohr, ebenso für die Zersetzung der Kohle ein Vergasungsbrenner; beide werden so aufgestellt, daß die Erhitzung genau in der Mitte, d. h. in dem Winkel, den die beiden Schienen bilden, stattfindet. Für die Erhitzung des Kontaktsternes muß man einen sehr starken Brenner, guten Teklubrenner, mit Spalt verwenden; man stellt dann diesen Brenner zweckmäßig quer. Da es gerade bei Steinkohlen wichtig ist, daß mindestens 2—3 cm des Platinsternes zur hellen Glut gelangen, ist es vorteilhafter, hier zwei Brenner nebeneinander aufzustellen. Damit sie dicht nebeneinander stehen können, feilt man an je einer Seite von dem runden Fuße ein entsprechendes Stück ab.

Bei dieser doppelten Verbrennung verlangt das Anfügen und Aufhängen der doppelten Absorptionsapparate an den beiden parallel laufenden Querstäben einige Vorsicht.

Die ganze Einrichtung ist in Abb. 16 wiedergegeben.

Für die gewöhnliche Schwefelbestimmung in Steinkohlen und Koks kann es sich immer nur um den Gesamtschwefel handeln. Man verfährt genau wie früher beschrieben, indem man das im Bleisuperoxyd gebildete Sulfat mit reiner Sodalösung auszieht usw. Selbstverständlich ist auch das Rohr und der Platinstern mit Wasser aus- und abzuspülen. In der Asche bleibt wechselnde Menge von Schwefelsäure zurück, die am einfachsten, weil zum Teil an Eisen gebunden, mit Sodalösung ausgezogen und der Sodalösung, womit die Schwefelsäure aus dem Bleisuperoxyd ausgezogen wurde, beigemischt wird.

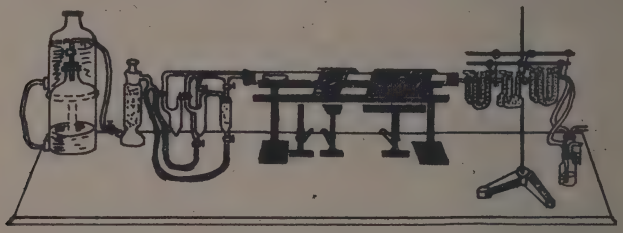

Abb. 16

Soll in Steinkohle oder Koks n u r der Schwefel bestimmt werden, so absorbiert man anstatt mit Bleisuperoxyd mit kalzinierter Soda im entsprechend erhitzten Schiffchen, s. S. 62, und fügt auch dieser Sodalösung den Sodaauszug aus der Asche und das Spülwasser von Rohr und Platinstern zu. Im Hinblick darauf, daß noch immer zu den vielen schon vorhandenen noch neue Methoden für die Schwefelbestimmung in Steinkohlen und Koks vorgeschlagen werden, sei hier nochmals betont, daß das beschriebene Verfahren, zumal wenn man kalzinierte Soda statt Bleisuperoxyd zur Absorption verwendet, an Einfachheit und Genauigkeit kaum zu übertreffen ist.

Mit der Verbrennung kann schließlich auch eine technische Analyse der Asche verbunden werden.

Die Gesamtmenge der Asche ergibt sich unmittelbar durch Wägung. Der in heißer konzentrierter Salzsäure unlösliche Teil kann als Kieselsäure, SiO_2. gewogen werden. In der salzsauren Lösung kann man dann außer der Schwefelsäure noch Eisenoxyd, Tonerde und Kalk bestimmen. Am besten ist es, wenn man

dazu die Asche von zwei und mehr Verbrennungen zusammennimmt, die salzsaure Lösung auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und die einzelnen Stoffe in aliquoten Teilen bestimmt.

3. Die Elementaranalyse von Petroleum, auch die des Rohpetroleums, kann zusammen mit der gleichzeitig auszuführenden Schwefelbestimmung gefordert werden.

Im Petroleum hat man es insofern mit einem außergewöhnlichen Stoffe zu tun, als er aus einem Gemisch sehr verschieden flüchtiger und sehr leicht bis zu sehr schwer, zum Teil sogar nicht ohne Zersetzung siedender Bestandteile zusammengesetzt ist.

Die Probe in einer Ampulle abzuwägen empfiehlt sich deshalb nicht, weil die zum Schluß innerhalb der Ampulle sich abscheidende Kohle meist sehr lange Zeit zu ihrer vollständigen Verbrennung braucht. Offenes Abwägen im Schiffchen ist ausgeschlossen, weil man dabei einen Teil der leichtflüchtigen Bestandteile verliert und das Petroleum auch an den Wänden aus dem Schiffchen herauskriecht; es macht daher schon das Abwägen der Substanz einige Schwierigkeit.

Man bedient sich dazu am besten folgender Vorrichtung: in ein kurzes Reagensglas wird mit einem durchbohrten Kork ein Stück enges Glasrohr, das unten zu einer feinen Spitze ausgezogen und darüber zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist, eingesetzt. Das oben offene Ende des Glasrohres wird mit einem Stückchen Gummischlauch und Glasstab verschlossen. Indem man mit dem Finger den Gummischlauch des mit dem Kork aus dem Reagensglas herausgenommenen Röhrchens zusammendrückt, preßt man die Luft heraus, taucht die Spitze des Glasröhrchens in eine kleine Probe des zu untersuchenden Petroleums, lockert den Druck am Gummischlauch, so daß dieser sich öffnet und eine kleine Menge Petroleum in das Kügelchen eintritt. Man setzt den Kork wieder in das Reagensglas ein und kann nun die ganze Vorrichtung auf die Waage bringen, ohne daß sich Petroleum verflüchtigt.

Inzwischen war das Verbrennungsrohr mit doppelter Sauerstoffzuleitung und Absorptionsapparaten usw. vorbereitet. Wollte man nun eine angemessene Menge Petroleum unmittelbar in das Schiffchen geben, so würde auch hier noch Petroleum herauskriechen, in das Einsatzrohr gelangen, und namentlich anfangs

eine zu schnelle Verdampfung vor sich gehen. Man hat daher schon vorher das Schiffchen, es braucht in diesem Falle kein dreiteiliges zu sein, mit reiner, d. h. mit Salzsäure ausgekochter, ausgewaschener und geglühter Kieselgur etwa zur Hälfte gefüllt.

Man zieht das Einsatzrohr aus dem Verbrennungsrohr, legt es so hin, daß man das Schiffchen ergreifen und zur Hälfte herausziehen kann, nimmt das Glasröhrchen mit Kork aus dem Reagensglase und läßt durch Drücken des Gummischlauchs eine angemessene Menge Petroleum, 0,2—0,3 g, in die Kieselgur fließen, wo es sich von selbst verteilt, setzt das Wägeröhrchen wieder in das Reagensglas ein und schiebt schnell das Schiffchen bis an die Kapillare des Einsatzrohres und legt danach den Glasstab zur Verminderung des Luftvolumens vor. Der Gasstrom war schon vorher außen und innen richtig eingestellt, der Platinstern zum Glühen erhitzt usw., so daß die Verbrennung sich gewissermaßen von selbst in Gang setzt. Während man mit dem Wägeröhrchen zur Waage zurückkehrt, es wiegt und so die Menge des eingegossenen Petroleums feststellt, werden schon die am leichtesten flüchtigen Bestandteile verbrennen. Man kehrt zum Verbrennungsapparat zurück und führt nun die Analyse in bekannter Weise zu Ende.

Soll wie bei Rohpetroleum auch die Aschenbestimmung ausgeführt werden, so muß das mit Kieselgur gefüllte und ausgeglühte Schiffchen gewogen und nach der Verbrennung zurückgewogen werden.

Bei schwefelarmen Ölen führt man zweckmäßig für die Schwefelbestimmung mehrere Verbrennungen in dieser Weise, ohne die Superoxydschiffchen zu wechseln, aus.

4. Die Schwefelbestimmung in Kiesen und Blenden usw. Die Schwefelbestimmung in diesen Erzen, z. B. im Pyrit, läßt sich nach der Methode leicht und mit großer Genauigkeit ausführen. Da es hierbei nur auf die Absorption der gebildeten schwefligen Säure und der Schwefelsäure ankommt, so kann das Bleisuperoxyd in den Schiffchen durch reine Soda ersetzt werden; die Absorption ist hiermit, wenn der vordere Teil des Rohres auf etwa 400—500° erhitzt wird, ebenso vollständig wie mit Bleisuperoxyd, so daß keine Spur von Säure das Rohr verläßt. Man legt nur ein kleines mit Wasser gefülltes Waschfläschchen vor, um den Gasstrom beobachten zu können.

Im übrigen verfährt man wie folgt: Etwa 0,3 g einer guten Durchschnittsprobe des feingepulverten Pyrits wird im Porzellanschiffchen abgewogen, in das Einsatzrohr der doppelten Zuleitung bis an die Kapillare geschoben, davor der schwer schmelzbare Glasstab gelegt, und das Ganze in das Verbrennungsrohr eingesetzt. Man verbrennt im übrigen wie gewöhnlich von vorn nach hinten im lebhaften Sauerstoffstrom, den zu trocknen überflüssig ist. Die ganze Verbrennung nimmt gewöhnlich kaum eine Stunde in Anspruch, so daß man in der Lage ist, drei bis vier Bestimmungen bequem an einem Tage durchzuführen. Da man dabei das lästige Eindampfen der Salpetersäure wie bei der Lungeschen Methode vermeidet, man außerdem genauer arbeitet, so ist das Verfahren dem Lungeschen wie überhaupt jedem „nassen" Verfahren vorzuziehen[1]).

Nachdem der Schwefel verbrannt ist, wird der Rückstand noch einmal stark durchgeglüht. Trotzdem bleibt in ihm je nach seiner Beschaffenheit, Dauer des Glühens, Höhe der Glühtemperatur usw. eine wechselnde Menge, 0,2—4%, des „nutzbaren" Schwefels zurück. Dieser läßt sich jedoch leicht durch Kochen mit Salzsäure extrahieren, während die etwa schwefelhaltige Gangart, Baryt, Blei, auch Kieselsäure zurückbleibt. Aus der so erhaltenen Lösung wird das Eisen mit verdünntem Ammoniak ausgefällt, filtriert und das Filtrat mit der Hauptlösung vereinigt.

Ist wie gewöhnlich Baryt oder Blei nicht vorhanden, so genügt ein Auskochen des Rückstandes mit Sodalösung; man filtriert und fügt das Filtrat der Hauptsodalösung zu.

Diese erhält man folgendermaßen: Hat man Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel verwendet, so schüttet man den Inhalt der Schiffchen zweimal mit 5%iger Sodalösung aus und gibt diese auf das Bleisuperoxyd. Nachdem man nun, wie auf Seite 60 näher beschrieben ist, verfahren hat, gießt man den ganzen Inhalt des Becherglases quantitativ in einen Meßzylinder, in dem sich bereits die ammoniakalische, von Eisen befreite Lösung des Rückstandes oder die entsprechende Sodalösung und das Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr und Einsatzrohr befindet, füllt unter Berücksichtigung der Menge des Bleisuperoxyds (7 g) auf 200 (201) ccm auf, filtriert einen aliquoten Teil ab und

[1]) S. M. Dennstedt und F. Haßler, Zeitschrift für angew. Chemie 1905, 1562; 1906, 1668 und 1907, 108.

fällt nach dem Ansäuern in bekannter Weise mit Bariumchlorid usw.

Man kann auch die von Eisen befreite Lösung des Rückstandes in einen zweiten Meßzylinder filtrieren, das Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr hinzugeben, umschütteln und das Volumen ablesen. Von dieser Flüssigkeit wird zu der abgemessenen Sodalösung die proportional entsprechende Menge hinzugegeben und damit, wie schon angegeben, weiter verfahren.

Hat man zur Absorption statt Bleisuperoxyd reine kalzinierte Soda benutzt, was, weil einfacher, in diesem Falle vorzuziehen ist, so braucht man schließlich den Inhalt der Schiffchen nur in Wasser zu lösen, mit einigen Tropfen Brom zu versetzen und die von Eisen befreite Lösung des Rückstandes mit dem Spülwasser hinzuzufügen. Man säuert mit Salzsäure an, kocht bis zur Verflüchtigung des Broms und fällt mit Bariumchlorid wie gewöhnlich.

5. Bei der Schwefelbestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse wird ganz ebenso verfahren wie beim Pyrit, nur muß der freie Schwefel durch vorsichtiges Erhitzen aus der Masse herausdestilliert werden, ehe man den Rückstand durchglüht. Man erhält dann nach Verbrennung des Schwefels, wie beschrieben, eine richtigere Zahl als durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, selbst nach entsprechender Reinigung des Auszuges. Will man nach dieser Methode genaue Zahlen erhalten, so muß man auch noch im Auszug durch Verbrennung den Schwefel bestimmen. Das Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr muß der Lösung des Absorptionsmittels zugefügt werden.

Soll der Gesamtschwefel bestimmt werden, so wird der Rückstand mit Salzsäure oder Sodalösung ausgekocht und im übrigen wie beim Pyrit verfahren. In diesem Fall ist es jedoch besser, die beiden Lösungen getrennt zu behandeln; der Gesamtschwefel ergibt sich dann aus der Summe.

6. Die Kohlenstoffbestimmung im Eisen, Graphit und Wolframmetall[1]).

Die Kohlenstoffbestimmung im Eisen und Stahl läßt sich bequem und genau nach der Methode der vereinfachten Elementar-

[1]) M. Dennstedt und Th. Klünder, Chemiker-Zeitung 1910, S. 485.

analyse ausführen, wenn man nur eine genügend hohe Temperatur anwendet. Diese Temperatur läßt sich in einem in der eisernen Rinne liegenden Glasrohr nicht erreichen, sie verlangt vielmehr Quarzrohre, die man unmittelbar mit Teklubrennern zu heller Rotglut erhitzt.

Die Einrichtung des Apparates ist aus der untenstehenden Abbildung, Abb. 17, leicht ersichtlich. Das 45 cm lange, 17—18 cm weite durchsichtige Quarzrohr liegt auf zwei eisernen Stützen derart, daß es auf jeder Seite 10 cm herausragt, die beiden Stützen stehen demnach 25 cm voneinander entfernt. Das Rohr

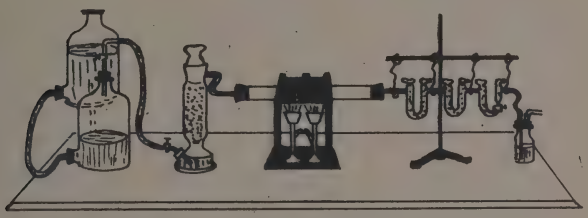

Abb. 17

ist auf beiden Seiten von je einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In den vorderen führt man ein mit Glasstöpseln verschließbares, ungewogenes Chlorkalziumrohr und daran die gewogenen Natronkalkrohre zur Aufnahme der Kohlensäure. Da gut absorbierender Natronkalk etwas feucht, Chlorkalzium aber natürlich absolut trocken sein muß, so ist, um Wasserverlust zu vermeiden, den beiden Natronkalkrohren noch ein zweites Chlorkalziumrohr anzufügen. Wollte man den einen Schenkel des zweiten Natronkalkrohres mit Chlorkalzium füllen, so würde dieses schon nach kurzem Aufbewahren feucht und damit unbrauchbar werden, wenn man nicht, wie das auf der Abbildung ersichtlich ist, den für die Aufnahme des Chlorkalziums bestimmten Schenkel durch eine Einschnürung mit Glashahn abschließt. Während des Aufbewahrens wird dieser Glashahn geschlossen gehalten, s. a. S. 16. An die Absorptionsapparate ist ein kleines Fläschchen mit Palladiumchlorürlösung angefügt, deren Trübung Kohlenoxyd, also unvollständige Verbrennung anzeigt. Der Sauerstoff wird den Druckflaschen entnommen, in

einem Trockenturm mit Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknet und mit Natronkalk von jeglicher Kohlensäure befreit.

Das zu verbrennende, vorher mit Äther entfettete und im Exsikkator getrocknete Eisen kann in Gestalt von Pulver, von Feil- oder Drehspänen vorliegen. Etwa 3—6 g Eisen, bei kohlenstoffreichem weniger, bei kohlenstoffarmem mehr, werden in einem 14 cm langen Porzellanschiffchen in einem entsprechend langen Wägegläschen im Exsikkator getrocknet, gewogen und dann in das Quarzrohr des bereits fertig aufgebauten, von Sauerstoff durchströmten Apparates, eingebracht. Der als Sauerstoffüberträger dienende, 6—7 cm lange Platinstern, im Notfalle gegenügt ein zusammengerolltes dünnes Platinblech, liegt etwa 8 cm von dem Rohrende, an das sich die Absorptionsapparate anschließen, entfernt. Man schiebt das Schiffchen mit dem Eisen bis unmittelbar an den Platinstern heran, verschließt das Rohr auch hinten mit dem schon mit dem Zuleitungsrohr versehenen Gummistopfen und stellt mit dem am Trockenturm befindlichen Hahn einen ziemlich lebhaften Sauerstoffstrom ein.

Das Quarzrohr liegt in keiner eisernen Rinne, sondern wird unmittelbar von der Flamme umspült; nur so wird eine genügend hohe Temperatur erzielt. Mit vorsichtigem Anwärmen wird keine Zeit verloren, da das Quarzrohr die schroffsten Temperaturwechsel erträgt. Nachdem man den Platinstern mit einem starken, mit Schlitz versehenen Teklubrenner zur Rotglut erhitzt hat, entzündet man auch den zweiten Brenner und erwärmt damit, ohne das Dach aufzusetzen, nur soweit, daß das Eisen, ohne sich zu entzünden, oberflächlich oxydiert wird. Der Sauerstoffstrom ist angemessen zu verstärken und, wie überhaupt während der ganzen Verbrennung, so zu regeln, daß er in dem Palladiumfläschchen immer von gleicher Stärke bleibt, derart, daß man die Blasen noch bequem zählen kann. Der Sauerstoffstrom in der Schwefelsäure des Trockenturmes wird dabei unter Umständen sehr lebhaft. Nachdem die oberflächliche Oxydation des Eisens beendet ist, stellt man den jetzt ganz aufgedrehten zweiten Teklubrenner, immer noch ohne Spalt, in die Nähe des Platinsternes, so daß die Flamme das dem Stern zugekehrte Ende des Porzellanschiffchens umspült. Das Eisen gerät hier in ein lebhaftes Glühen, die Verbrennung setzt energisch ein und schreitet lebhaft fort, wobei man, wenn notwendig, den Sauerstoffstrom ver-

stärkt. Wird die Verbrennung zu lebhaft, was namentlich bei feingepulvertem Eisen vorkommt, so muß man die Flamme zeitweise ganz wegnehmen; das Eisen schmilzt sonst unter sichtbarer Feuererscheinung zu einer nicht mehr pulverisierbaren Schlacke zusammen. Man darf unter keinen Umständen *mit* dem Sauerstoffstrom, d. h. von dem entgegengesetzten Ende des Porzellanschiffchens aus die Verbrennung vornehmen wollen, weil sie dann bei entsprechender Verstärkung des Sauerstoffstromes zu lebhaft wird, wobei auch Eisenoxyd verspritzt. Es kann an die Wände des Quarzrohres geschleudert werden, und das Quarzglas erblindet. Wollte man in einem solchen Fall, um die Verbrennung zu verzögern, den Sauerstoffstrom mäßigen, so würde die Verbrennung des Kohlenstoffs unvollständig werden und Kohlenoxyd auftreten. Verbrennt man *gegen* den Strom, so hat man die Reaktion vollständig in der Hand.

Sobald die Verbrennung durch die ganze Eisenmenge geschritten ist, ist jede Gefahr vorüber, man setzt das mit Asbest gefütterte Eisendach über das Rohr, versieht auch den zweiten Brenner mit einem Spalt und glüht nun mindestens ¼ Stunde, indem man den Brenner unter dem Platinstern zu Hilfe nimmt, das ganze Schiffchen noch einmal bis zur hellsten Rotglut durch. In diesem Stadium braucht nur noch das dem Porzellanschiffchen zugewandte Ende des Platinsternes hell zu glühen. Das Eisendach ist, wie die Abbildung auf S. 77 zeigt, nach beiden Seiten abgeschrägt. Dadurch wird verhütet, daß die Enden des Rohres mit dem Gummistopfen auf zu hohe Temperatur kommen. Nach beendeter Verbrennung löscht man die Flammen läßt im Sauerstoffstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und wiegt sie, nachdem sie im Wägezimmer die Temperatur der Umgebung angenommen haben. Die Apparate werden vor und nach der Verbrennung mit Sauerstoff gefüllt gewogen. Statt des teuren durchsichtigen Quarzglases kann man auch das billigere undurchsichtige benutzen. Das Verfahren an sich ist dasselbe. Steht der Apparat an nicht zu hellem Orte, so kann man die fortschreitende Verbrennung bei dem lebhaften Aufglühen auch durch das immerhin etwas durchscheinende Rohr beobachten, im übrigen wird man schon nach wenigen Analysen auch ohnedem Erhitzung und Sauerstoffstrom richtig abzumessen verstehen. Um Platinstern und Porzellanschiffchen an die rich-

tige Stelle im Innern des Rohres zu bringen, markiert man ihre Stellung mit starken Bleistiftstrichen außen am Rohr. Indem man nun mit einem Glasstabe die Entfernung abmißt, kann man mit ihm Stern und Schiffchen an die passende Stelle schieben. Man kann auch die Entfernungen auf dem Glasstab mit dünnen Gummiringen, Fäden oder Pfeilstrichen anmerken.

Die Verbrennung des Eisens verläuft in der geschilderten Weise und ist nach einer Operation beendet, wenn das Eisen in Gestalt nicht zu groben Pulvers oder zu dicker Flocken oder von Drehspänen vorlag. Ist das Gegenteil der Fall, so muß man nach der Verbrennung, wobei das spätere Durchglühen nicht so lange fortgesetzt zu werden braucht, nachdem man einigermaßen hat erkalten lassen, das Porzellanschiffchen mit einem zum Haken umgebogenen starken Drahte herausziehen, in einen Achatmörser entleeren, anfangs vorsichtig mit dem Pistill zerdrücken, dann fein zerreiben, was sich leicht und ohne Verlust bewerkstelligen läßt, wenn man den Mörser auf einen Bogen helles Glanzpapier stellt. Nur bei sehr grobem Eisen kommen hierbei noch metallisch glänzende Teilchen zum Vorschein. Man verteilt das Pulver wieder gleichmäßig in dem Porzellanschiffchen und setzt dieses von neuem in das Verbrennungsrohr ein und glüht noch einmal in entsprechend starkem Sauerstoffstrom jetzt von hinten nach vorn durch, diesmal gleich von Anfang an mit aufgesetztem Dach. Man setzt zum Schluß das Glühen des ganzen Rohres noch etwa eine Stunde fort. Nur in ganz seltenen Fällen muß dieses Zerkleinern und Glühen noch einmal wiederholt werden. Im Stahl verbrennt jedoch der Kohlenstoff schwerer als im Eisen. Natürlich hat man es immer in der Hand, sich durch den Versuch zu überzeugen, ob sich durch wiederholtes Glühen die Kohlensäure nicht mehr vermehrt, die Verbrennung also beendet ist. Das ist der Fall, wenn die Zunahme nicht mehr als einige Hundertstel Prozente beträgt.

Man wird nur bei starken und sehr starken Drehspänen usw. die Verbrennung noch ein zweites Mal wiederholen müssen; in den meisten Fällen genügt bei Eisen einmaliges Erhitzen, bei Stahl wird die Operation ein drittes, unter Umständen ein viertes Mal zu wiederholen sein. Selbst bei wiederholtem Erhitzen kann eine Analyse wenigstens bei Eisen in 1—2 Stunden beendet werden, bei Stahl dauert es etwas länger; man kann jedoch, wenn

man über einige Apparate verfügt, wohl dieselbe Anzahl Analysen in der gleichen Zeit und mit geringerem Aufwand ausführen, wie bei der Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit vollzieht sich in derselben Weise. Der Graphit läßt sich immer in Gestalt feinsten Pulvers anwenden, trotzdem wird die Verbrennung nie so heftig wie beim Eisen. Bei diesem ist es eben das Eisen, das durch seine hohe Verbrennungswärme die Temperatur steigert und damit die Verbrennung lebhafter macht Beim Graphit läßt sich mit der Kohlenbestimmung durch Zurückwägen des Schiffchens im Wägegläschen die Bestimmung der Asche verbinden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im metallischen Wolfram gibt bekanntlich bei der nassen Oxydation ebenfalls immer ein wenig zu niedrige Resultate, die durch Verbrennung genauer werden. Da die vollständige Verbrennung des Wolframs viel leichter und bei niedrigerer Temperatur vor sich geht als die des Eisens, bedarf man keiner Quarzrohre, es genügt Jenaer Glas. Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom oft zu heftig, so daß man sich mit einem Luftstrom begnügen muß; sonst verfährt man in der beschriebenen Weise.

V. Stickstoffbestimmung nach Dumas

Ebenso wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit Kupferoxyd nach Liebig wird auch bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas in den üblichen Verbrennungsöfen die Temperatur weit über das erforderliche Maß getrieben.

Man kann daher in dem beschriebenen Verbrennungsgestell auch die Stickstoffbestimmung mit Kupferoxyd unter Anwendung von nur vier Brennern sehr wohl vornehmen, und zwar unter wesentlicher Schonung der Glasrohre und erheblicher Ersparnis an Gas.

Das 86 cm lange Verbrennungsrohr wird dazu von vorn nach hinten, etwa wie folgt, beschickt:

Die ersten 8 cm bleiben leer, dann kommt eine 10 cm lange Rolle aus Kupferdrahtnetz. Das nun in einer Länge von 28 cm folgende grobe Kupferoxyd wird beiderseits von je einem 3 cm langen Pfropf aus oxydiertem Kupferdrahtnetz festgehalten.

Läßt man auf der anderen Seite des Rohres ebenfalls zunächst 6 cm frei und gibt danach eine 10 cm lange Rolle aus oxydiertem Kupferdrahtnetz, beiderseits mit Ösen versehen, so daß man sie bequem aus dem Rohr herausziehen kann, so bleibt für die Aufnahme der Substanz noch ein Raum von 18 cm.

Die Substanz wird entweder nach Mitscherlich eingebracht, indem man erst etwas feingepulvertes Kupferoxyd hineingibt und darauf aus einem gewogenen Wägegläschen eine angemessene, durch Zurückwägen des Wägegläschens festzustellende Substanzmenge. Nachdem noch etwas feines Kupferoxyd nachgefüllt ist, wird die Substanz und das Kupferoxyd mit dem kupfernen Mischdraht innigst gemischt, der Draht mit feinem Kupferoxyd nachgewaschen, bis die vorgeschriebenen 18 cm Rohrlänge ausgefüllt sind.

Nach jeder Verbrennung muß dann das feine Kupferoxyd wieder entfernt werden, nachdem es nötigenfalls im Rohr selbst durch Überleiten von Luft wieder oxydiert worden ist; das Rohr ist dann für eine neue Verbrennung fertig.

Weit einfacher ist das Einbringen der Substanz in einem, aus 0,5 mm starkem Kupferblech zusammengebogenen, etwa 20 cm langen Schiffchen, dessen Maße und Art des Zusammenfaltens sich aus umstehender Abb. 18 ergibt. Das in den punktierten Linien angeritzte und umgebogene Blech behält seine Form ohne Niete.

Man bringt auf den Boden des Schiffchens eine Schicht feinen Kupferoxyds, darüber aus einem zurückzuwiegenden Wägegläschen die Substanz und bedeckt diese wieder mit einer Schicht feinen Kupferoxyd, mischt mit einem kurzen Endchen dicken Kupferdrahtes, den man schließlich auf dem Kupferoxyd liegen läßt, und schiebt das so beschickte Schiffchen in das Verbrennungsrohr ein. Nachdem man noch die Rolle aus oxydiertem Kupferdrahtnetz nachgeschoben hat, ist das Rohr zur Verbrennung fertig.

Da in den meisten Fällen bei sorgfältiger Mischung das in dem Schiffchen enthaltene Kupferoxyd zur Verbrennung nahezu ausreicht, so braucht eine neue Oxydation des im vorderen Teil des Rohres liegenden groben Kupferoxyds durch Überleiten von Luft meist erst nach der dritten oder vierten Verbrennung vorgenommen zu werden.

Für die Erhitzung des vorderen Rohrendes, das sind etwa 50 cm, genügen unter allen Umständen drei gute Teklubrenner mit aufgesetztem Spalt.

Jeder dieser Brenner gibt frei brennend eine Flamme von etwa 8 cm Länge, die sich unter der Rinne über mindestens 10 cm ausdehnt; man kann daher mit dem ersten Brenner 6 cm der vorderen Drahtnetzrolle und 4 cm des groben Kupferoxyds zur Rotglut erhitzen, 4 cm auf jeder Seite werden dann noch genügend heiß, so daß ein Brenner für etwa 18 cm ausreicht. Drei Brenner bringen die ganze Schicht von 50 cm bequem auf genügend hohe Temperatur.

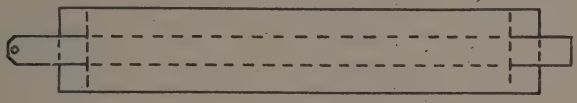

Abb. 18

Die Vergasung der Substanz wird von hinten nach vorn mit einem vierten Brenner zunächst ohne Spalt und mit niedriger Flamme in ganz ähnlicher Weise wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vorgenommen; ist die Vergasung beendet, so wird zur vollständigen Verbrennung noch einmal der ganze hintere Teil des Rohres, indem man einen der vorderen Brenner zu Hilfe nimmt, durchgeglüht.

Die Verdrängung der Luft vor der Verbrennung und die Verdrängung der nach der Verbrennung noch im Rohr enthaltenen Verbrennungsprodukte, zumal des Stickstoffs, geschieht durch Kohlensäure, die in einem besonderen Rohr aus Natriumkarbonat entwickelt wird.

Dieses etwa 35—40 cm lange und 1—2 cm weite Rohr aus schwer schmelzbarem Glas wird mit erbsen- bis bohnengroßen Stücken des Bikarbonates gefüllt und in der Nähe des gut schließenden, durchbohrten und mit beiderseits offenem Glasrohr versehenen Stopfens mit Stativ und Klammer so festgehalten, daß es durch einen starkwandigen kurzen Gummischlauch mit dem ebenso ausgerüsteten hinteren Ende des Verbrennungsrohres verbunden werden kann. Das Rohr ist so lang gewählt, damit das beim Erwärmen aus dem lufttrockenen Bi-

karbonat austretende Wasser von den vordersten Stücken zurückgehalten wird. Es müssen daher nach jeder Verbrennung die vordersten 4 cm der Füllung entfernt werden. Von der hintersten Schicht werden für jede Bestimmung etwa 20 cm erschöpft, diese sind durch neues Bikarbonat zu ersetzen, während der Rest noch für die nächste Verbrennung brauchbar ist.

Um ein gleichmäßiges Erhitzen unter möglichster Schonung des Rohres zu ermöglichen, umwickelt man die zu erhitzende Stelle in Länge von 10 cm einmal locker mit Drahtnetz. Diese Drahtnetzrolle wird mit der Flamme vorwärts geschoben. Die Flamme wird so hoch gedreht, daß ein regelmäßiger, ziemlich lebhafter Kohlensäurestrom entsteht. Man achte darauf, daß das Natriumbikarbonat nicht etwa ammoniakhaltig ist, was bei dem aus dem Ammoniaksodaprozeß stammenden vorkommt; man erhält dann oft unerklärlich hohe Zahlen für den Stickstoff.

Auch bei der Stickstoffbestimmung ist durchaus keine dauernde Beaufsichtigung des Apparates notwendig, man kann sich vielmehr sehr wohl zeitweise ebensogut entfernen, wie bei der Wasserstoff-Kohlenstoffbestimmung, nur muß man dafür Sorge tragen, daß die Kalilauge des Meßapparates, wenn Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung einmal vorübergehend erlahmen, nicht in das heiße Rohr zurücksteigen kann.

Dieser Gefahr kann man schon einigermaßen vorbeugen, wenn man dem Ansatzstutzen des Azotometers — wir benutzen ausschließlich das Schiffsche — die in Abb. 19 abgebildete Gestalt gibt und das Rohr sehr eng, fast kapillar wählt; das etwa 1 mm über der Ansatzöffnung stehende Quecksilber wird bei eintretender Luftverdünnung im Verbrennungsrohr in die Kapillare ein- und in die Höhe treten, die nachfließende Kalilauge kann sich in dem engen Rohre nicht an ihm vorbeidrängen, so daß das Quecksilber einen sicheren Verschluß bildet, so lange die Druckdifferenz nicht sehr bedeutend ist, und das Quecksilber nicht in den sich anschließenden Gummischlauch gedrückt wird. Dasselbe erreicht man, wenn man, wie in Abb. 20 abgebildet ist, in das wie gewöhnlich gebogene, aber kapillare Ansatzrohr eine dem Azotometer zugewendete Glasspitze einsetzt. Diese beiden Einrichtungen helfen nur bei geringen Druckdifferenzen, will man sich gegen alle Unfälle und nicht nur für kurze Zeit sichern, so muß man ein kleines Bunsensches, auf seine Zuverlässigkeit zu

prüfendes Rückschlagventil zwischen Azotometer und Verbrennungsrohr einschalten.

Auch ein Rückschlagventil folgender Form hat sich bewährt: ein zu einer Spitze mit Olive ausgezogenes kurzes Glasröhrchen ist auf der anderen, nicht verjüngten Seite mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. In der Durchbohrung steckt ein beiderseits offenes Glasröhrchen, das außen ebenfalls zu einer Olive aufgeblasen ist. Im Innern enthält das Glasrohr einen Schwimmer in Gestalt eines hohlen, mit einem Stückchen Gummischlauch umschlossenen Glaskörpers. Tritt Kalilauge aus dem

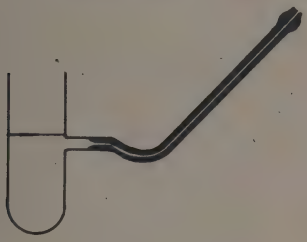

Abb. 19

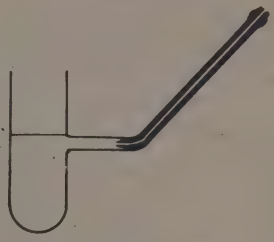

Abb. 20

Azotometer in das Glasrohr, so wird der Schwimmer mitgerissen, setzt sich in dem verengten Teil fest und verschließt dadurch die Öffnung des Rohres. Auch dieses Ventil ist vor Gebrauch zu prüfen.

Es ist praktisch, das geschlossene Rohr des Azotometers nicht in eine Spitze, sondern in eine trichterartige Erweiterung, wie das in Abb. 21, S. 86, ersichtlich ist, auslaufen zu lassen. Wenn nämlich während der Verbrennung, namentlich bei großen Stickstoffmengen, so daß nur wenig Flüssigkeit im Meßrohr zurückbleibt, die Kalilauge stark verbraucht wird, und die Absorption der Kohlensäure erlahmt, so kann man aus dem Trichter durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes, natürlich bei entsprechend gesenkter Druckbirne, neue Kalilauge einfließen lassen und so schneller und sicherer die noch vorhandene Kohlensäure absorbieren.

Soll das Gas zum Messen oder zur Prüfung in ein anderes Rohr oder in eine Absorptionspipette übergeführt werden, dann ist diese trichterartige Erweiterung natürlich unbequem; man muß dann den Trichter vollständig mit Kalilauge füllen und

einen Stopfen, der mit engem Glasrohr und Spitze versehen ist, aufsetzen, so daß man das Gas verlustlos überfüllen kann. Ebenso bequem ist es jedoch, in einem solchen Falle ein Azotometer mit Spitze zu verwenden und während der Verbrennung einen kleinen Trichter mit engem Gummischlauch auf diese Spitze zu setzen. Es ist dann gut, damit der Gummischlauch nicht abrutsche, wozu er mit der alkalischen Flüssigkeit besondere Neigung zeigt, die Spitze oben mit einer Olive zu versehen.

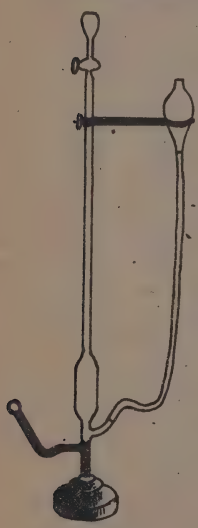

Abb. 21

Noch besser ist es jedoch, die erhaltene Gasmenge gleich im Azotometer abzulesen, dann muß man natürlich auch, um genaue Ablesung zu erreichen, ein möglichst enges Azotometerrohr verwenden, das für 100 ccm dann wieder zu lang werden würde. Beträgt das Volumen eines solchen Rohres nur 50 ccm, so entsteht die Gefahr, daß namentlich zum Schluß der Verbrennung die geringe noch vorhandene Menge Kalilauge schon erschöpft ist. Auch wird die Schicht, durch die das Gas streicht, für eine sichere Kohlensäureabsorption zu kurz. Läßt man nun durch den Trichter frische Kalilauge zufließen, so kann es vorkommen, daß man durch das Senken der Druckkugel Gas in diese hineinsaugt und verliert.

Allen diesen Übelständen hilft man ab, wenn man das Azotometer unterhalb der Teilung, also über dem Ansatzstutzen des Druckkugelschlauchs, zylindrisch erweitert, wie aus Abb. 21 ersichtlich ist; man hat dann stets genügend Kalilauge zur Verfügung, und wenn wirklich einmal die Gasmenge durch nicht absorbierte Kohlensäure zu groß wird, so ist Raum zur Aufnahme des Gases und zur späteren Absorption vorhanden. Hat man einmal versehentlich zu viel Substanz genommen und bekommt man über 50 ccm Stickstoff, so kann man das Gas zum Schluß immer noch in ein Meßrohr übertreten lassen.

Auch das auf Seite 53 beschriebene, tragbare Universalstativ ist für die Stickstoffbestimmung bequem zu benutzen. Wie sich aus der Abbildung 22 ergibt, wird die bei der gewöhnlichen Verbrennung für die Aufnahme der Absorptionsapparate bestimmte Klemme jetzt zum Festhalten des Natriumbikarbonat-

rohres benutzt. Der für die Entwicklung der Kohlensäure dienende Brenner trägt einen Messingbügel, womit man ihn über das zum Schutze des Rohres dienende Drahtnetz hängen und mit diesem vor- und rückwärts bewegen kann. Das Azotometer wird

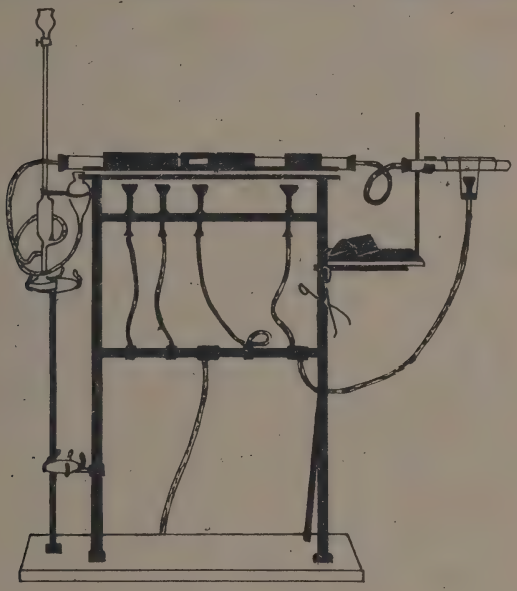

Abb. 22

auf der anderen Seite auf dem sonst für die Druckflasche bestimmten Kreuz aufgestellt und gegen die strahlende Wärme durch ein auf der Figur nicht sichtbares Schutzblech mit Asbestauflage geschützt. Alles übrige ist durch die Abbildung 22 verständlich.

VI. Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, und Stickstoff neben etwa vorhandenem Schwefel und Halogen[1])

Durch die Einführung der doppelten Sauerstoffzuführung ist auch die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs neben den anderen, in organischen Verbindungen vorkommenden Elementen

[1]) M. Dennstedt und F. Haßler, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 41. 2778.

sehr erleichtert worden. Das früher hierfür angegebene Verfahren[1]) konnte wegen seiner Schwerfälligkeit und Umständlichkeit nur für ganz seltene Fälle empfohlen werden. Nunmehr ist es jedoch so vereinfacht worden, daß man dann, wenn der zu analysierende Stoff nicht leicht zugänglich oder in reinem Zustand nur schwer zu beschaffen ist, sich seiner sehr wohl mit Nutzen bedienen kann. So wird man beispielsweise bei Platindoppelsalzen, Silbersalzen und dgl., bei denen man für eine vollständige Analyse sehr viel Substanz verbraucht, so daß man sich gewöhnlich

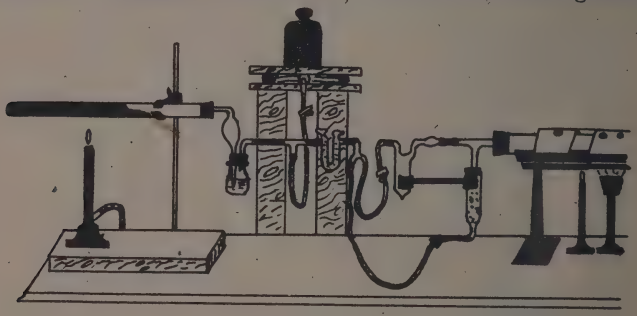

Abb. 23/24

mit der Bestimmung des Platins, Silbers usw. zu begnügen pflegt, mit einer kleinen Menge sämtliche Bestandteile vorteilhaft bestimmen können und so oft ein sichereres Bild für die wirkliche Zusammensetzung gewinnen, als dies durch Bestimmung eines einzelnen Bestandteiles möglich ist.

Das Verfahren bietet in der Hand des einigermaßen erfahrenen Analytikers keine besonderen Schwierigkeiten.

Der für die Verbrennung dienende Sauerstoff muß natürlich vollkommen rein und kohlensäure- und stickstofffrei sein: er wird in einem besonderen Rohre — vgl. die Abbildung 23/24, S. 88/89, die überhaupt die ganze Einrichtung darstellt — aus Kaliumpermanganat entwickelt, dann in einem kleinen Schwefelsäurefläschchen getrocknet und da noch einmal durch ein Natronkalk-chlorkalziumrohr, das die Kohlensäure und die letzten Feuchtigkeitsspuren wegnehmen soll, durch die doppelte Sauerstoffzuführung in das Verbrennungsrohr geleitet.

[1]) M. Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1899.

Das Rohr mehrere Male luftleer zu pumpen, wie das früher geschah, ist überflüssig, die Verdrängung der Luft aus dem ganzen Apparat wird schneller und einfacher erreicht, wenn man einen sehr lebhaften Sauerstoffstrom etwa 1—1½ Stunde durch den ganzen Apparat strömen läßt.

Da es unmöglich ist, die Sauerstoffentwicklung aus dem Permanganat so zu regeln, daß der Strom in jeder Phase der Verbrennung in gewünschter Stärke in beiden Abzweigungen, wie vorgeschrieben, der Verbrennung angepaßt ist, so bedarf man

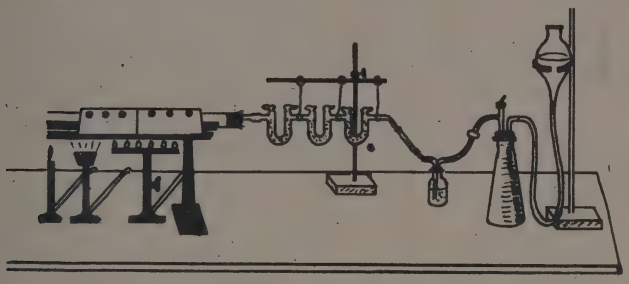

Abb. 23/24

noch eines Sauerstoffvorrates, mit dem man den Strom genügend leicht und fein in jeder beliebigen Stärke einstellen kann.

Zu dem Ende folgt hinter dem kleinen Schwefelsäurefläschchen ein T-Stück, an dessen Ansatzrohr mit Gummischlauch ein Gummibehälter — es genügt ein gewöhnlicher Gummibeutel — angeschlossen ist. Zur Erzielung des nötigen Drucks wird der Beutel mit einer Platte und Gewichten belastet; die Oberfläche unseres zusammengedrückten Beutels betrug 300 qcm, das aufzulegende Gewicht 15 kg. Die Einstellung des Stromes geschieht durch passend zwischengeschaltete Quetschhähne, siehe Abbildung 23/24.

Das Verbrennungsrohr wird wie gewöhnlich beschickt und mit den Absorptionsapparaten versehen. Zwischen dem letzten U-Rohr und dem Palladiumchlorürfläschchen ist ein Rückschlagventil eingeschaltet, um ein sonst unter Umständen mögliches Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern.

Als Sauerstoffabsorptionsgefäß dient ein Erlenmeyerkolben von etwa 1 Liter Inhalt mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch den ein zweites, bis auf den Boden reichendes Rohr geht,

das mit der Druckbirne verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung steckt ein kapillares T-Rohr, das unmittelbar unter dem Stopfen abschneidet. Das seitliche Ansatzrohr ist mit dem Verbrennungsapparat verbunden, während die senkrechte Fortsetzung nach oben, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen, als Gasaustritt dient.

Die gewöhnlichen Sauerstoffabsorptionsmittel für die großen Mengen Sauerstoff (2 bis 4 Liter), die zu bewältigen sind, sind unbrauchbar. Jannasch und V. Meyer[1]) benutzten seinerzeit für denselben Zweck Chromchlorür, das aber leicht Wasserstoff abgibt; Pyrogallussäure gibt nebenbei Kohlenoxyd, ammoniakalische Cuprosalzlösung Stickstoff ab. Die früher von uns vorgeschlagene Cupropyridinlösung absorbiert zu langsam.

Als sehr wirksames Absorptionsmittel hat sich eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, wo hinein man metallisches Kupfer in Form von Drahtnetzrollen stellt, bewährt. Diese Flüssigkeit besitzt keinen der genannten Übelstände. Die Absorption ist genügend schnell, und das dabei gebildete Kupferchlorid setzt sich mit dem Kupfer sehr rasch wieder zu Chlorür um. Für die erste Füllung nimmt man am einfachsten Kupfersulfat mit viel Salzsäure, das sich bei kurzem Erwärmen mit dem Kupfer zu Cuprosalz umsetzt. Die Gegenwart einer gewissen Menge Schwefelsäure vergrößert anscheinend die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme. Die Flüssigkeit bleibt brauchbar, solange noch Kupfer vorhanden ist, wenn man nur ab und zu einen Teil der Flüssigkeit durch Salzsäure ersetzt.

Diese Lösung verdient überhaupt in der Gasanalyse als Absorptionsmittel für den Sauerstoff eingeführt zu werden, natürlich absorbiert sie auch Kohlenoxyd.

Nachdem der Apparat zusammengestellt und mit der zu verbrennenden Substanz beschickt ist, wird das Kaliumpermanganat von hinten nach vorn erhitzt, daß ein starker Sauerstoffstrom entsteht, der am Ende durch das kapillare T-Stück des Absorptionsbehälters austritt, während aber gleichzeitig auch Sauerstoff in den Gummisack tritt.

Dann wird bei schwächerer Sauerstoffentwicklung der Inhalt des Gummisackes unter Benutzung der entsprechenden Quetsch-

[1]) Annalen der Chemie 233, 357.

hähne durch den Apparat geschickt, durch stärkere Entwicklung der Sack wieder aufgefüllt, wieder entleert und das gleiche noch einmal wiederholt, alles sehr schnell. Wichtig ist, daß ununterbrochen ein starker Sauerstoffstrom durch den ganzen Apparat geht. In etwa 1—1½ Stunde ist die Luft wieder verdrängt, und man kann mit der Verbrennung beginnen.

Anfangs muß der Gummisack einen Vorrat von Sauerstoff enthalten. Die Entwicklung aus dem Permanganat ist so zu regeln, daß dieser Vorrat nie völlig erschöpft wird.

Nachdem die Verbrennung, die im übrigen genau wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung geleitet wird, beendet ist, wird der dann noch im Apparat befindliche Stickstoff durch einen während etwa 20 Minuten hindurchgehenden, sehr flotten Sauerstoffstrom in das Absorptionsgefäß geführt. Zur vollständigen Absorption des Sauerstoffs läßt man am besten bis zum nächsten Morgen stehen und drückt dann den Stickstoff zum Ablesen in eine Hempelsche Bürette.

Zur Bestimmung des vom Bleisuperoxyd als Bleinitrat zurückgehaltenen Stickstoffs wird das Bleisuperoxyd mit 33%igem Alkohol ausgezogen, das Filtrat eingedampft und der Rückstand gewogen. Der aus der Menge des gefundenen Bleinitrats berechnete Stickstoff wird dem als Gas gefundenen zugerechnet.

Aus dem mit Alkohol ausgezogenen Bleisuperoxyd kann der Schwefel in üblicher Weise extrahiert werden; bei halogenhaltigen Stoffen wird, wie bekannt, außer dem Bleisuperoxyd molekulares Silber, das die Halogene festhält, vorgelegt und das Halogen in bekannter Weise bestimmt.

B. Die Mikro-Analyse

Die ersten Vorschläge und Versuche für ein Mikroverfahren, das der Dennstedtschen Methode angepaßt war, stammen bereits aus dem Jahre 1925[1]). Die damals von Funk entwickelte Mikroapparatur war sehr brauchbar und konnte im wesentlichen in die neue Anleitung aufgenommen werden. Die Mikromethode nach Dennstedt ermöglicht es, mit kleinsten Substanzmengen sehr gute Analysenergebnisse zu erhalten. Wie aus den Beleganalysen ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten sehr gut überein, gleichgültig, ob es sich um reine C-H-Verbindungen handelt, oder ob Halogene, Schwefel und Stickstoff in den untersuchten Stoffen enthalten sind.

Während für die Wägungen bei der Makroanalyse eine gute Analysenwaage mit 0,1 mg Empfindlichkeit vollkommen ausreichend ist, benötigt man für die Mikroanalyse die besonders empfindlichen chemischen Waagen. Diese Mikrowaagen nach Kuhlmann, Bunge, Sartorius u. a. erreichen eine Empfindlichkeit von 0,001 mg bei einer Belastung von 20 g. Nach neueren Veröffentlichungen[2]) und bestätigenden Versuchen reicht aber eine Waage mit einer Empfindlichkeit von 0,025 mg in bezug auf Genauigkeit der Analysen vollkommen aus.

Die Beschreibung der in Frage kommenden Mikrowaagen und ihre Behandlung erübrigt sich an dieser Stelle, da sie allgemein bekannt sind.

I. Die Apparate

Eine Anzahl von Apparaturen, die bei der Makromethode beschrieben wurden, werden auch für die Mikroanalyse verwendet. So haben die Aspiratorflaschen als Sauerstoffbehälter einen Rauminhalt von 3 Litern, dagegen ist der Trockenturm von den gleichen Ausmaßen, wie er auf Seite 2 ff. bereits beschrieben ist.

[1]) Funk u. Mitarb. Journ. Chem. Soc. **127** (1925) 1754.

[2]) Niederl u. Mitarb. Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **11** (1939) 412.

Der untere Teil des Trockenturmes enthält wie bei der Makroanalyse konzentrierte Schwefelsäure, der obere zylindrische Teil ist dagegen zur Hälfte mit Natronkalk und darüber mit Chlorkalzium gefüllt. Die auf Seite 51 beschriebene doppelte Sauerstoffzufuhr (Abb. 11) ist in etwas für die Mikroanalyse verkleinerter Form übernommen worden. Das etwa 11 cm lange, vorn offene Einsatzrohr aus schwer schmelzbarem Glas setzt sich hinten zu einem etwa 14 cm langen Kapillarrohr fort.

Es ist darauf zu achten, daß das Lumen des Blasenzählers bei der doppelten Sauerstoffzufuhr mit denen des Eintauchrohres im Trockenturm und des Blasenzählers am vorderen Ende des Verbrennungsapparates gleich sein müssen. Als Kontaktsubstanz wird der auf Seite 8 beschriebene Platinkontaktstern (Abb. 1 oder 2) mit einem dem Mikroverbrennungsrohr angepaßten kleineren Durchmesser verwendet.

1. Das Verbrennungsgestell

Das Verbrennungsgestell, Abb. 25, besteht aus einer 55 cm langen und 16 cm breiten Bodenplatte, auf der zwei 20 cm hohe und 10 cm breite Stützen befestigt sind. Wie bei dem Makroverbrennungsgestell ist der obere Rand der Stützen zur Aufnahme von drei etwa 52 cm langen Winkeleisen ausgeschnitten.

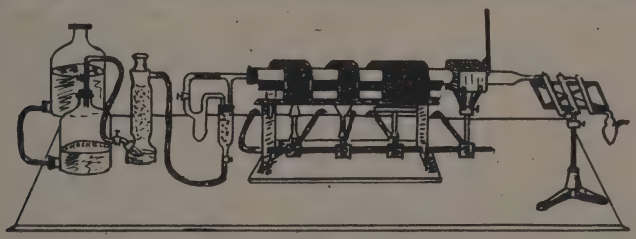

Abb. 25

Das mittlere Winkeleisen, das das Verbrennungsrohr aufnimmt, ist mit Asbestpappe ausgelegt. In den beiden seitlichen Winkeleisen werden die beiden 6 cm hohen und 6 cm langen Drahtnetzdächer zum Bedecken des Platinkontaktsternes und der Substanz nach der Verkohlung und das 18 cm lange Drahtnetzdach zum Bedecken der Absorptionsschiffchen gestellt.

Auf der Rückseite des Verbrennungsgestelles befindet sich an den Stützen befestigt ein Gaszuführungsrohr mit vier Schlauch-

stutzen. Genau unter dem mittleren Winkeleisen ist in einem Abstande von 3 cm über der Bodenplatte eine 61 cm lange Eisenschiene angebracht, die am vorderen Ende des Verbrennungsgestelles über die Seitenstütze hinaus verlängert ist. Auf dieser Eisenschiene ist ein Teklubrenner mit Schornstein als Verbrennungsflamme, ein Teklubrenner mit einem 5 cm breiten Schlitzaufsatz zur Erhitzung des Platinkontaktsternes, ein Teklubrenner mit einem 18 cm langen Flammenrohraufsatz mit etwa 14

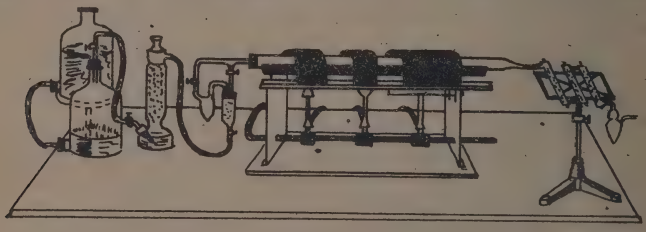

Abb. 26

kleinen, kaum leuchtenden Flämmchen zur Erhitzung des vorderen Teiles des Verbrennungsrohres innerhalb des Verbrennungsgestelles und ein Mikrobrenner zur Erwärmung des Wasseraustreibungsblockes durch isolierte, längere Handgriffe leicht verschiebbar angebracht. Die vordere Stütze des Gestelles ist mit einem ovalen Ausschnitt versehen, um das Flammenrohr, wenn notwendig an Stelle des Wasseraustreibungsblockes bis nahe an das vordere Ende des Verbrennungsrohres verschieben zu können (Abb. 26).

Das 70 cm lange Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas mit einem lichten Durchmesser von 9 mm ist am vorderen Ende verjüngt und mit einem Schliff versehen, an dem die ebenfalls mit Schliffen ausgerüsteten Absorptionsapparate angeschlossen werden. Der Vorteil der Schliffe gegenüber der sonst benutzten Gummistopfen ist vor allem der, daß keinerlei Verluste an Kohlensäure und übergetriebenem Wasser entstehen können und daß man beim Erhitzen des vorderen Rohrendes mit dem Flammenrohr keine Gefahr läuft, dem Gummistopfen zu nahe zu kommen.

Ein neues Verbrennungsrohr wird mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgespült und zum Trocknen fast senkrecht in eine Klemme eingespannt. Kurz vor der Verbrennung erhitzt

man das Rohr zur vollständigen Trocknung im Verbrennungsgestell.

Wie bei der Makromethode dient der hintere Teil des Verbrennungsrohres zur Aufnahme des zu verbrennenden Stoffes, in den mittleren Teil bringt man den Platinkontaktstern und in dem vorderen Teil werden die Porzellanschiffchen mit den Absorptionsmitteln aufgestellt.

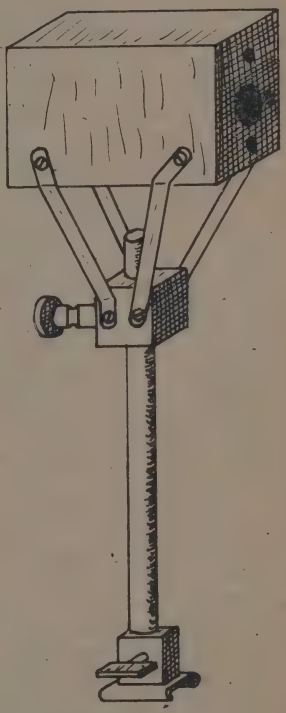

Abb. 27

Diese 6,5 cm langen und 0,6 cm breiten Porzellanschiffchen werden, falls Stickstoff, Halogene oder schwefelhaltige Substanzen vorliegen, in folgender Weise beschickt: Das dem Platinstern zunächst gelegene Schiffchen wird mit molekularem Silber (Schuchardt-Görlitz) für die Absorption der Halogene gefüllt. Die zwei anderen Schiffchen werden mit Bleisuperoxydmennige (Merck) beschickt. Der Brenner mit dem Flammenrohraufsatz unter diesem Schiffchen wird mit einem Thermometer im Innern des Verbrennungsrohres so eingestellt, daß die Temperatur etwa 320° beträgt. Diese Beschickung des Verbrennungsrohres stellt eine Universalfüllung dar und ist für jede Art Substanz geeignet.

2. Der Wasseraustreibungsblock

Der vordere Teil des Verbrennungsrohres, das über das Verbrennungsgestell hinausragt, wird durch ein an der vorderen Stütze und dem Mikrobrenner befestigten Messingblock geführt. Dieser Wasseraustreibungsblock (Abb. 27) ist 5,5 cm lang, 4,5 cm breit und 4,5 cm hoch. Er wird durch den auf dem vorderen Ende des Verbrennungsgestelles angebrachten Mikrobrenner auf etwa 150° erhitzt. Unmittelbar neben der Bohrung für das Verbrennungsrohr befindet sich eine kleinere Bohrung für ein Winkelthermometer, das durch eine Federklemme in seiner senkrechten Lage festgehalten wird.

Der Wasseraustreibungsblock hat, wie sein Name schon sagt, den Zweck, das sich im vorderen Ende des Verbrennungsrohres etwa niederschlagende Wasser in die Absorptionsgefäße überzutreiben. Man kann allerdings das gleiche Ergebnis auch erreichen, wenn man an Stelle des Wasseraustreibungsblockes das Flammenrohr durch den ovalen Ausschnitt in der vorderen Stütze des Gestelles hindurchführt. Die Erwärmung des Verbrennungsrohres durch den Wasseraustreibungsblock ist jedoch vorzuziehen, da das Rohr von allen Seiten schon vom Beginn der Verbrennung an gleichmäßig erhitzt wird.

3. Die Absorptionsröhrchen

Im Gegensatz zu der Makromethode unterscheiden sich die Absorptionsapparate bei dem Mikroverfahren sowohl in ihrer äußeren Form als auch vor allem durch das bedeutend geringere Gewicht.

Man benutzt drei Blumersche Absorptionsröhrchen[1]), die aus dünnwandigem Glas bestehen (Abb. 28). Sie haben eine Länge von 18 cm, einen äußeren Durchmesser von 1,1 cm und wiegen gefüllt etwa 15—17 g.

Verschlossen sind die Absorptionsröhrchen durch drehbare Hahnstopfen, deren Bohrungen genau den Ansatzröhrchen gegenüberstehen müssen. Die Hahnstopfen haben in einem Abstande von 0,5 cm oberhalb der Bohrung eine 2 mm breite und 0,5 mm tiefe Rille, die nach Flaschenträger[2]) das Hochkriechen des benutzten Hahnfettes verhindert. Nur der untere Teil der Stopfen, unterhalb der Rille darf leicht eingefettet werden. Vor dem Gebrauch sind die Röhrchen durch Schütteln mit Äther auf Dichtigkeit zu prüfen.

Die Ansatzröhrchen sind mit Schliffen versehen, und zwar jedes Röhrchen mit einem Schliffkonus und einer Schliffhülse. Die Schliffe der einzelnen Röhrchen müssen unter sich und auch mit den Schliffen des Verbrennungsrohres und des Blasenzählers genau übereinstimmen. Während der Verbrennung ruhen die drei Absorptionsröhrchen, die durch die an den Glashäkchen be-

[1]) Dubsky. Ber. d. dtsch. chem. Ges. **50** (1917) 1712.
[2]) Flaschenträger. Zsch. f. angew. Chem. **39** (1926) 717.

festigten Gummiringe zusammengehalten werden, auf einem drehbaren Stativ mit verstellbaren Auflagestellen (Abb. 29).

Da der Gasstrom die Absorptionsröhrchen immer nur in der gleichen Richtung durchströmen darf, wird auf einem Hahnstopfen jeden Röhrchens ein Pfeil, der die Strömungsrichtung angibt, eingeätzt.

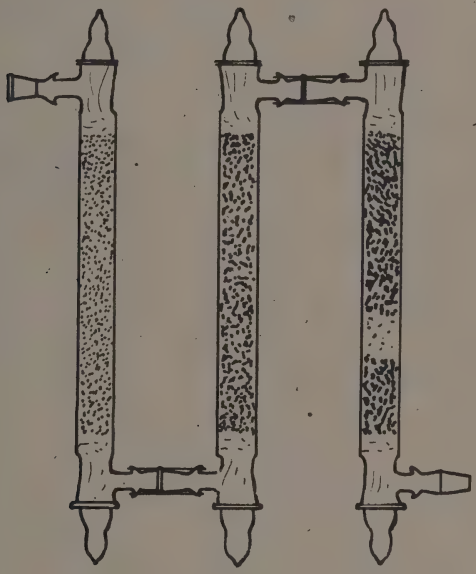

Abb. 28

Da das handelsübliche gekörnte Chlorkalzium, obgleich es trocken erscheint, meist nicht unbeträchtliche Mengen Feuchtigkeit enthält, trocknet man es in einem sehr weiten, langen und mit der Öffnung etwas nach unten in einer Klemme eingespannten Reagensglase so lange durch Bestreichen mit einer Flamme, bis keine Wasserdämpfe mehr sichtbar sind. Vor der Füllung der Absorptionsröhrchen werden die Ansatzrohre mit kleinen Wattepfropfen versehen, die das Eindringen von Chlorkalzium- oder Natronkalkstaub verhindern. Das dem Verbrennungsrohr direkt angeschlossene Absorptionsröhrchen R_1 wird, nachdem man in das eine Ende einen Wattebausch bis zum Schliff ein-

gebracht hat, mit dem getrockneten, möglichst noch heißen Chlorkalzium gefüllt und dann mit einem zweiten Wattebausch verschlossen, der ebenfalls bis zum Schliff reicht. Durch dieses Chlorkalziumröhrchen läßt man einige Zeit, nicht unter einer Stunde, einen langsamen Kohlensäurestrom hindurchgehen, weil es beim Erhitzen Salzsäure abgespalten haben und dadurch alkalisch geworden sein kann, so daß es bei der Verbrennung Kohlensäure zurückhalten würde. Nach beendetem Durchströmen

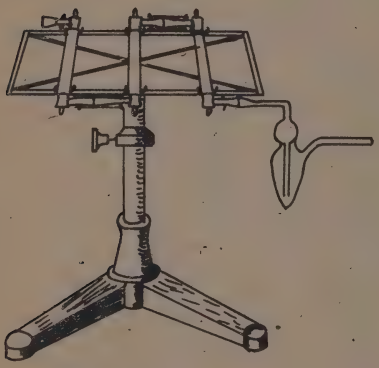

Abb. 29

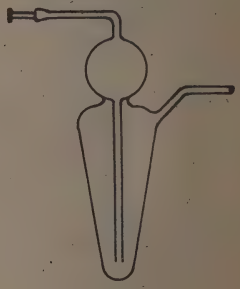

Abb. 30

von Kohlensäure verschließt man die Ansatzröhrchen mit Wattepfropfen und läßt über Nacht stehen, damit auch die größeren Stücke mit Kohlensäure durchdrungen sind. Am nächsten Tage leitet man solange Sauerstoff durch das Absorptionsröhrchen, bis die Kohlensäure sicher aus den Poren des Chlorkalziums vertrieben ist.

Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird durch gekörnten Natronkalk, mit dem das zweite Absorptionsröhrchen R_2 gefüllt wird, zurückgehalten. Da sich der Natronkalk bei der Aufnahme von Kohlensäure etwas ausdehnt, so dürfen die Absorptionsröhrchen nicht zu fest gefüllt werden. Zweckmäßig ist es, dem Natronkalk etwas Glaswolle oder Watte beizumischen. Da ganz trockener Natronkalk Kohlensäure nur langsam und in geringer Menge aufnimmt, so muß man ihn vor dem Einfüllen auf seinen Wassergehalt prüfen. Scheidet sich in einem trockenen

Reagensglase, in dem man eine kleine Menge Natronkalk gebracht hat, beim Erhitzen über freier Flamme nur ein Hauch oder gar kein Wasser ab, so muß man den Natronkalk anfeuchten. Der für eine Füllung mit etwa 1 cm^3 Wasser befeuchtete Natronkalk wird mit einem Pistill bis auf Graupengröße zerkleinert und dann mit Glaswolle in das Absorptionsröhrchen in der bereits beschriebenen Weise gefüllt. An Stelle des Natronkalks kann man in gleicher Weise Natronasbest (Merck) zur Mikroanalyse verwenden.

Man erspart dadurch, daß man Watte oder Glaswolle dem körnigen Natronkalk beimischen muß, um die Röhrchen bei der Ausdehnung des Natronkalks vor dem Zerplatzen zu schützen. Weiterhin kann man an der Verfärbung des Natronasbestes von schmutziggrau in hellgrau ohne weiteres erkennen, ob die Füllung für die nächste Analyse noch ausreichend ist. Sobald dieses Natronasbest bis auf etwa 10 mm Schichthöhe verbraucht ist, erneuert man die Füllung des Röhrchens.

Das dritte Absorptionsröhrchen R_3 wird in der Richtung des Gasstromes ⅔ mit Natronkalk und ⅓ mit Chlorkalzium, mit einem Wattebausch zwischen beiden, gefüllt (siehe Abb. 28). Dieses dritte Röhrchen hat die Aufgabe anzuzeigen, ob das Natronkalkröhrchen R_2 noch absorptionsfähig ist. Nach beendeter Füllung muß man sich davon überzeugen, daß in den Ansatzröhrchen kein Stäubchen mehr haftet.

An das dritte Röhrchen wird schließlich der ebenfalls mit einem Schliff versehene Blasenzähler (Abb. 30) angeschlossen, der etwa 3 Tropfen Palladiumchlorürlösung enthält.

Diese Waschflasche gestattet es, die Stärke des den ganzen Apparat durchlaufenden Gasstroms zu erkennen. Durch eine Trübung der Palladiumchlorürlösung wird angezeigt, daß die Verbrennung unvollkommen war und Kohlenoxyd in die Waschflasche gelangt ist. Solche Analysen sind als unbrauchbar zu verwerfen.

Um verbrauchte Natronkalkröhrchen zu reinigen, legt man sie zur Entfernung des zusammengebackenen und an den Glaswänden fest anhaftenden Natronkalk über Nacht in eine mit stark verdünnter Salzsäure gefüllte Porzellanschale. Die aufgeweichte Masse läßt sich dann leicht mit Wasser auswaschen.

Es ist zweckmäßig, die Absorptionsröhrchen schon vor der ersten Verbrennung mit Sauerstoff zu füllen; man hat es dann wie auch bei späteren Verbrennungen nicht mehr nötig, am Schluß der Verbrennung den Sauerstoff durch Luft zu ersetzen, sondern wägt die Röhrchen immer mit Sauerstoff gefüllt.

Alle Wägungen dürfen nur bei annähernd der gleichen Temperatur ausgeführt werden; die Absorptionsröhrchen müssen auch durch und durch diese Temperatur angenommen haben.

II. Das Verfahren

Wie bei der Makroanalyse besteht das Verfahren darin, daß die Dämpfe der allmählich vergasenden Substanz mit der zur Verbrennung mehr als ausreichenden Menge Sauerstoff über den glühenden Platinstern geleitet werden. Die Vergasung muß nach der Natur der Substanzen entsprechend langsam erfolgen. Bei sehr flüchtigen Stoffen füllt man den vom Schiffchen nicht eingenommenen Raum des Einsatzrohres am besten mit Silikagel vollständig aus und verkleinert dadurch den Raum, wo sich ein explosives Gemisch bilden kann. Um die Verbrennung möglichst schon im Innern des Einsatzrohres vor sich gehen zu lassen, läßt man den Platinstern etwas in das Rohr hineinragen.

Ein neues, am Ende mit einem Chlorkalziumrohr verschlossenes Verbrennungsrohr wird mit den eingebrachten Absorptionsschiffchen 1½ Stunde im Sauerstoffstrom ausgeglüht. Dann schließt man die Absorptionsröhrchen mit dem Blasenzähler an und leitet noch einige Zeit Sauerstoff hindurch. Hierbei kann man gleichzeitig die ganze Apparatur auf Dichtigkeit prüfen, indem man den Hahnstopfen des letzten Absorptionsröhrchens schließt. Wenn das Aufperlen der Sauerstoffbläschen in dem unteren Teil des Trockenturmes und des Blasenzählers bei der doppelten Sauerstoffzufuhr aufhört, sind die Apparate dicht. Über mögliche Fehlerquellen bei der Prüfung auf Dichtigkeit siehe Seite 27 ff.

Bevor man die Absorptionsröhrchen an das Verbrennungsgestell anschließt, reinigt man die Röhrchen zuerst mit einem feuchten Flanellappen und trocknet sie dann sorgfältig mit einem Rehlederlappen, während man das Röhrchen selbst mit einem anderen Lederläppchen festhält. Es empfiehlt sich zwei Leder-

lappen nacheinander zu verwenden, da das erste noch feucht wird. Nach dem Abwischen werden die Röhrchen ½ Stunde in das Wägezimmer gebracht, um dessen Temperatur anzunehmen. Die Röhrchen zeigen dann ein sehr konstantes Gewicht.

Verwendet man ein neues Verbrennungsrohr, oder hat man längere Zeit keine Verbrennung gemacht, führt man einen Blindversuch aus. Eine Stunde lang wird der Sauerstoffstrom durch die Absorptionsröhrchen geleitet. Vergrößert sich das Gewicht des Chlorkalziumröhrchens um etwa 0—0,2 mg, verkleinert sich das Gewicht des Natronkalkröhrchens um etwa 0,1 mg und nimmt das dritte Röhrchen um etwa 0,1 mg zu, kann die Apparatur als in Ordnung bezeichnet werden.

Vor der Verbrennung bringt man zweckmäßig eine kleine Menge des zu verbrennenden Stoffes in ein Reagensglas und erhitzt es über freier Flamme. Man kann hierbei feststellen, ob die Substanz leicht oder schwer, mit oder ohne Zersetzung schmelzbar, sublimierbar oder flüchtig ist, ob sie sich lebhaft zersetzt oder gar verpufft oder explodiert. Nach den hierbei gemachten Beobachtungen paßt man das einzuschlagende Verfahren an.

Das Einwiegen der Substanz

1. Feste Stoffe werden in einem Platin- oder Porzellanschiffchen eingewogen, mit Ausnahme von arsen- und quecksilberhaltigen Substanzen, die nur in Porzellanschiffchen abgewogen und verbrannt werden dürfen.

2. Flüssige Substanzen wägt man in kleine Glaskapillaren ab. Hierzu zieht man sich aus einem Reagensglas, siehe Abb. 31, eine etwa 2 mm weite und 10 cm lange Kapillare (a). In der Mitte des Röhrchens schmilzt man die Kapillare über den Mikrobrenner zu einem Tropfen zusammen (b) und zieht diesen außerhalb der Flamme zu einem feinen Glasstab von etwa 3 cm Länge aus (c). Man bricht dann den Glasstab in der Mitte durch und erhält so zwei Kapillaren mit massiven Stielen. In die Kapillare bringt man nun ein Körnchen Kaliumchlorat ein, schmilzt auf dem Boden und läßt es erstarren (d). Etwa 1,5 cm oberhalb des Bodens läßt man das Röhrchen unter langsamen Drehen über der Flamme erweichen und zieht es außerhalb der Flamme zu einer etwa 2 cm langen, feinen Kapillare aus (e). Die ganze

Kapillare wird dann mit einem trockenen Lappen abgerieben und nach dem Abkühlen genau gewogen. Dann erwärmt man die Kapillare vorsichtig, ohne das Kaliumchlorat zu schmelzen, und taucht sie in die Flüssigkeit ein. Die eingesogene Substanz bringt man dann durch leichtes Aufklopfen der nach oben gerichteten Kapillare auf den Boden des Röhrchens. Um die in der feinen Spitze anhaftende Flüssigkeit auszutreiben, zieht man sie einige Male schnell durch die Flamme und schmilzt die Kapillare zu.

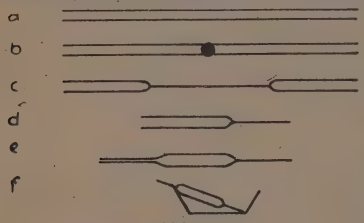

Abb. 31

Nach Abreiben des Röhrchens mit einem feuchten und darauf mit einem trockenen Tuch wägt man die Substanzmenge und bringt die Kapillare in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in ein Wägeglas. Kurz vor dem Einführen des Schiffchens in das Verbrennungsrohr nimmt man die Kapillare mit einem trockenen Läppchen zwischen zwei Fingern und bricht die fein ausgezogene Kapillare ab.

3. Feste, aber sehr flüchtige Stoffe werden ebenfalls in kleine Kapillaren, die man sich wie oben beschrieben selbst herstellt (siehe Abb. 31 d), eingebracht. Nachdem die Kapillare gut getrocknet und genau gewogen ist, bringt man mit einem Röhrchen mit etwas kleinerem Durchmesser ungefähr 5 mg der zu untersuchenden Substanz ein. Die Öffnung zieht man zu einer sehr feinen Kapillare aus und wägt dann die eingeschlossene Substanz.

Die Substanz im Schiffchen oder in der Kapillare auf dem Schiffchen wird im geöffneten Wägegläschen im Exsikkator über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die gewogene Substanz wird dann im geschlossenen Wägegläschen zum Verbrennungsrohr gebracht, das wie schon beschrieben getrocknet und mit den gewogenen Absorptionsröhrchen versehen ist. Dann öffnet man das Verbrennungsrohr, zieht das Einsatzrohr rasch heraus, nimmt mit einer Pinzette das Porzellan- bzw. Platinschiffchen am Griff aus dem Wägegläschen, bringt es in das Einsatzrohr hinein und schiebt das Einsatzrohr mit der doppelten Sauerstoffzufuhr bis an den Platinkontaktstern heran oder setzt den Platinstern in

das Einsatzrohr ein. Nachdem man die doppelte Sauerstoffzufuhr mit dem Stopfen wieder fest eingesetzt hat, ist das Verbrennungsrohr auf Dichtigkeit zu prüfen.

Dann zündet man das Flammenrohr und den Mikrobrenner an und beginnt mit dem Durchleiten des Sauerstoffs. Die beiden Sauerstoffströme werden nun richtig eingestellt, d. h. der innere „Vergasungsstrom" so, daß man die kleinen Gasblasen im Blasenzähler noch bequem zählen kann, etwa 2—6 cm^3 Sauerstoff in der Minute, und den äußeren Sauerstoffstrom, den „Verbrennungsstrom so, daß sich die Blasen in der Schwefelsäure des Trockenturmes und in der Palladiumchlorürflasche ebenfalls noch gut zählen lassen, etwa 40—80 cm^3 Sauerstoff in der Minute.

Nach Regulierung des Sauerstoffstromes wird der Teklubrenner mit dem Schlitzaufsatz unter dem Platinkontakt erst mit kleiner Flamme angezündet und verstärkt diese dann allmählich derart, daß der hintere Teil des Sternes hellrot glühend wird. Das dann darüber gestellte Drahtnetzdach muß hinten ungefähr mit dem Stern abschneiden. Sobald sich der Platinstern in Rotglut befindet, zündet man die Vergasungsflamme unter der Substanz an und stellt den Brenner mit kleiner Flamme in die Nähe des hinteren Stopfens. Es soll dadurch verhindert werden, daß die Substanz in das Kapillarrohr hineindestilliert. Man wird je nach deren Flüchtigkeit die Flamme größer oder niedriger halten und mehr oder weniger nahe an das Schiffchen herangehen. Die Flamme darf dem Schiffchen nur so nahe kommen, daß eben eine ganz schwache Vergasung oder Zersetzung der Substanz eintritt. Niemals darf man in diesem Stadium der Verbrennung über die hintere Flamme ein Dach stellen.

Hierauf wird der ganze Platinstern zum Glühen gebracht, indem man die darunter stehende Flamme bis zur vollen Größe öffnet. Nachdem der Platinstern hellglühend geworden ist, beobachtet man die Vergasung der Substanz. Die Geschwindigkeit der Vergasung kann man an der Verdichtung von Wasser im vorderen Teile des Verbrennungsrohres und auch an dem lebhaften Aufglühen des Platinsternes erkennen.

Ist die Verflüchtigung der Substanz beendet und im Innern des Einsatzrohres nur noch unverbrannte Kohle übrig, so wird die Vergasungsflamme voll aufgedreht, dem Substanzschiffchen allmählich genähert und das Rohr nach dem Aufsetzen des

Daches gut durchgeglüht. Gleichzeitig wird der innere Sauerstoffstrom entsprechend verstärkt. Wenn nicht viel Kohle abgeschieden war, so verbrennt sie meist verhältnismäßig schnell. Bis zu diesem Stadium dauert die Verbrennung etwa 20—30 Minuten. Dann schließt man die Hahnstopfen der Absorptionsröhrchen, nimmt die Röhrchen nach Entfernen des Blasenzählers vom Verbrennungsrohr und Stativ ab, wischt sie mit einem Rehlederläppchen ab und bewahrt sie etwa eine halbe Stunde im Wägezimmer auf.

Bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Substanzen hat sich die Bleisuperoxydmennige in allen Fällen bewährt. Das Präparat muß frei sein von Karbonaten, organischen Stoffen, Chlor und Schwefelsäure. (Siehe Prüfung der Reagenzien auf Reinheit Seite 112.) Um die Oxyde des Stickstoffs mit Sicherheit zu absorbieren, muß dafür gesorgt werden, daß diese Gase mit dem nur in verhältnimäßig dünner Schicht liegenden Bleisuperoxyd auch wirklich in Berührung kommen. Das kann insbesondere dadurch erreicht werden, daß man das Verbrennungsrohr auf eine möglichst hohe Temperatur bringt, bei der das Bleisuperoxyd merklich Sauerstoff abzugeben beginnt, also etwa 320° und dadurch eine lebhafte Bewegung der Gasmoleküle bewirkt. Beim Einbringen der Porzellanschiffchen mit der Bleisuperoxydmennige muß darauf geachtet werden, daß nichts vom Inhalt verschüttet wird oder gar etwas mit dem Platinstern in Berührung kommt.

Sind Halogene oder Schwefel in den zu verbrennenden Stoffen enthalten, so ändert sich an dem beschriebenen Verfahren nichts. Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen im Sauerstoffstrom wird durch den Platinkontakt sowohl Schwefeldioxyd als auch Schwefeltrioxyd gebildet. Wenn der vordere Teil des Verbrennungsrohres genügend erhitzt wird (320°), werden beide Oxyde gleichmäßig gut von der Bleisuperoxydmennige als Bleisulfat zurückgehalten. Waren in der Substanz nur wenige Prozent Schwefel, so findet man gewöhnlich den vordersten Teil der Bleisuperoxydmennige fast völlig in weißes Bleisulfat verwandelt. Zur Bestimmung des Schwefelgehalts verfahre man wie bei der Makroanalyse Seite 60 ff. beschrieben ist.

Zur Absorption der im Sauerstoffstrom mit Platin als Kontaktsubstanz und halogenhaltigen Stoffen frei werdende Halogene

oder Halogenwasserstoffe füllt man das dem Platinstern zunächst stehende ausgeglühte und kalt gewogene Porzellanschiffchen mit molekularem Silber. Nach beendeter Verbrennung und Abkühlung im Sauerstoffstrom wird das Silberschiffchen in das Wägeglas gebracht und gewogen. Die Gewichtszunahme gibt unmittelbar das Gewicht der Halogene an. Falls verschiedene Halogene vorliegen, trennt und bestimmt man sie nach den bekannten Verfahren der quantitativen Analyse.

Das verbrauchte Halogensilber wird durch Behandeln mit verdünnter Kaliumcyanidlösung und sorgfältigem Nachwaschen mit heißem Wasser wieder gebrauchsfähig.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen und Schwefel ist lediglich die Bestimmung des Schwefels etwa umständlicher, da

Einige Beleganalysen:

Stoff	Einwaage mg	gefunden CO_2 mg	gefunden C %	berechnet C %	gefunden H_2O mg	gefunden H_2 %	berechnet H_2 %
Acetanilid*)	9,182	23,993	71,3	71,1	5,501	6,7	6,7
Benzoesäure*)	7,055	17,555	68,6	68,8	3,078	4,9	4,9
Benzoin*)	7,927	23,075	79,4	79,2	4,177	5,9	5,7
Cholesterin*)	5,733	17,668	84,0	83,9	6,143	12,0	12,0
Glykokollesterchlorhydrat*)	9,353	11,852	34,6	34,4	5,92	7,1	7,2
Imidazolpikrat*)	9,766	13,036	36,4	36,4	1,978	2,3	2,4
Mannit*)	8,171	11,865	39,6	39,5	5,512	7,6	7,7
Methylrot*)	7,393	18,205	67,1	66,9	3,821	5,8	5,6
β-Naphthalinsulfochlorid*)	9,04	17,463	52,7	53,0	2,578	3,2	3,3
Sulfanilsäure*)	9,408	14,424	41,8	41,6	3,58	4,2	4,1
Tyrosin*)	9,271	20,244	59,5	59,6	5,076	6,1	6,1
Benzylchlorid	6,725	16,375	66,6	66,4	3,326	5,6	5,5
Bromessigsäuremethylester	5,251	4,530	23,6	23,8	1,333	3,1	2,9
Brommethyläthylketon	7,894	9,201	32,0	32,0	3,293	4,6	4,7
Chloracetophenon	8,673	19,880	62,3	62,4	3,540	4,6	4,6
Diäthylendisulfid	9,326	13,615	39,7	39,8	5,613	6,7	6,7
Dichlordiäthylsulfid	7,439	8,225	30,8	30,8	3,368	5,0	5,0
Thiodiglykol	8,129	11,711	39,3	39,2	5,994	8,3	8,2
Trichlortriäthylamin	9,382	12,086	35,2	35,1	4,955	5,9	5,9
Xylylbromid	6,015	11,518	51,9	52,0	2,621	4,9	4,9

*) Die angekreuzten Analysen sind von Funk ausgeführt.

das Schwefeltrioxyd mit dem molekularen Silber Silbersulfat bildet, während das Schwefeldioxyd in die Bleisuperoxydmennige geht. Diese Bestimmung ist bei der Makroanalyse auf Seite 64 näher beschrieben. Sie wird in der Mikroanalyse in gleicher Weise durchgeführt.

III. Der elektrische Mikro-Verbrennungsofen

Für die Mikroanalyse kann der Mikro-Verbrennungsofen nach Heraeus verwendet werden. Es werden jedoch vier Öfen verwendet, und zwar zwei kleine 7 cm lange, die zur Erhitzung der

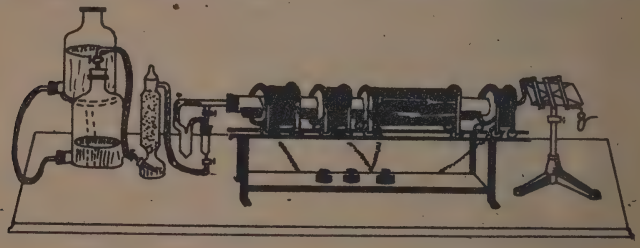

Abb. 32

Substanz bzw. des Platinkontaktsternes dienen, ein 19 cm langer Ofen zur Erhitzung der Absorptionsschiffchen im vorderen Teile des Verbrennungsrohres und ein 5,5 cm langer Ofen an Stelle des Wasseraustreibungsblockes, der eine Erwärmung des vorderen Teils des Verbrennungsrohres auf 150° ermöglicht (Abb. 32).

Die Verbrennung im elektrischen Ofen wird in der gewöhnlichen Weise durchgeführt.

IV. Die Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas

Das Verbrennungsgestell für die Stickstoffbestimmung hat eine Länge von 30 cm und eine Höhe von 23 cm. An der Vorderseite ist eine Eternitplatte zum Schutz gegen die strahlende Hitze beweglich angebracht (Abb. 33). Als Verbrennungsrohr verwendet man das 43 cm lange sog. Schnabelrohr von Pregl, das zunächst mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser nachgespült und getrocknet wird. In den konischen Teil des Rohres schiebt man mit einem Glasstab etwas gereinigte und ausgeglühte Asbestwolle bis zum Schnabel vor und drückt sie

dort mäßig zusammen, so daß ein etwa 3 mm starker Pfropf entsteht. Dann wird das senkrecht gestellte Rohr durch seitliches Klopfen mit drahtförmigem Kupferoxyd in einer Länge von 13 cm beschickt. Hieran schließt sich ein zweiter 2 mm starker, mäßig zusammengedrückter Asbestbausch an. Diese Füllung stellt die Dauerfüllung dar.

Dann wird eine 6 cm lange Drahtnetzrolle über das Rohr geschoben und es auf das Verbrennungsgestell gelegt. Vom Schnabel aus wird die Kupferoxydschicht in einer Länge von 5 cm im

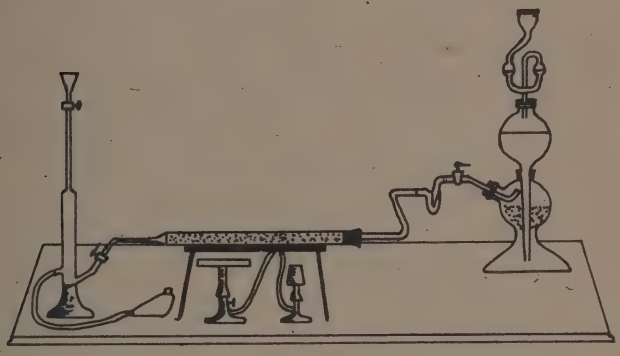

Abb. 33

Wasserstrom der durch eine Waschflasche mit saurer Permanganatlösung geht, unter gleichzeitiger mäßiger Erwärmung mit einem Bunsenbrenner reduziert und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Die Erhitzung wird durch Verschieben der erhitzten Drahnetzrolle reguliert. Dann wird das Rohr mit dem Kippschen Apparat verbunden und einige Male im Kohlensäurestrom kräftig durchgeglüht. Bei Nichtgebrauch bleibt das Rohr immer mit dem Kippschen Apparat unter Kohlensäuredruck verbunden.

1. Der Kippsche Apparat

Die Schliffe des Apparates müssen sehr gut dichten. An das innere Rohrende des Glashahnes bringt man, durch einen Gummischlauch verbunden, ein hakenförmig nach oben gebogenes Glasrohr, so daß das Gas beim Ausströmen vom höchsten Punkt der mittleren Kugel entfernt wird. In die mittlere Kugel bringt man Marmorstückchen ein, die vorher mit verdünnter Salzsäure

angeätzt und mit Wasser gewaschen sind. Dann füllt man den Apparat mit Salzsäure (1 : 1) und entfernt die Luft durch mehrfaches Öffnen und Schließen des Hahnes, nachdem man in das Trichterrohr kleine Marmorstückchen geworfen hat.

Zur Prüfung auf Luftfreiheit wird der Kippsche Apparat mit dem Mikro-Azotometer in Verbindung gesetzt. Wenn im Azotometer nur Mikroblasen, die keine Volumänderung erzeugen, auftreten, ist der Kippsche Apparat als einwandfrei zu bezeichnen.

Der Kippsche Apparat wird mit dem Verbrennungsrohr durch ein Z-förmig gebogenes Glasrohr verbunden, dessen an das Verbrennungsrohr anzuschließende Ende zu einer dickwandigen, schwach konischen Kapillare ausgezogen ist.

2. Das Mikro-Azotometer

Der Stickstoff wird in einem Mikro-Azotometer mit einem Fassungsvermögen von 1,5 cm^3 aufgefangen. Durch Unterteilung in 0,01 cm^3 wird eine völlig ausreichende Genauigkeit geführt.

Das Azotometer wird mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser nachgewaschen und zum Trocknen umgekehrt aufgehängt. Dann wird die Niveaubirne angeschlossen und mit Drahtligaturen gesichert. Von der Birne aus füllt man reines Quecksilber bis etwa zur Mitte zwischen dem Einleitungsrohr und dem Ansatz des Schlauches für die Niveaubirne. Zur Füllung dient eine 50%ige Lösung von reinem Kaliumhydroxyd. Nach Pregl wird der Kalilauge 2,5% Bariumhydroxyd (berechnet auf das feste Kaliumhydroxyd) zugesetzt, um ein Schäumen zu verhindern.

3. Der Gang der Verbrennung

Für die Verbrennung wird auf die Dauerfüllung eine Schicht von 9—10 cm drahtförmiges Kupferoxyd, das ausgeglüht und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wird, gefüllt. Darauf folgt eine Schicht von 1 cm ebenso behandelten feinem Kupferoxyd, und dann die Substanz, etwa 3—5 mg, die in einem kleinen Röhrchen abgewogen und dann in einem Mischröhrchen mit feinem Kupferoxyd gemischt wird. Die Füllung erfolgt durch einen Trichter, den man sich aus einem Reagensglas selbst anfertigt. Sehr schnell verbrennende Substanzen werden nach einem

Vorschlage von Shea und Watts[1]) mit einem Gemisch aus 50% feinem Kupferoxyd und 50% feinem Kalziumkarbonat gemischt in das Verbrennungsrohr eingebracht. Das Kalziumkarbonat hat hierbei die Aufgabe, die Verbrennung zu dämpfen. Dann folgt wieder grobes Kupferoxyd in einer Länge von 5 bis 6 cm.

Auf das Verbrennungsrohr schiebt man nun eine 19 cm lange Drahtnetzrolle für den Brenner mit dem Flammenrohraufsatz und die kleine 6 cm lange Drahtnetzrolle für den beweglichen Brenner. Dann legt man das Verbrennungsrohr auf das Verbrennungsgestell und verbindet es mit dem Kippschen Apparat und dem Mikro-Azotometer. Durch Öffnen des Hahnes am Kippschen Apparat bei heruntergelassener Kalilauge, wird ein ziemlich starker Kohlensäurestrom durch die Apparatur geleitet um die beim Füllen des Rohres eingedrungene Luft zu vertreiben. Nach einiger Zeit wird das Azotometer bis zum oberen Hahn mit Kalilauge gefüllt und der Kohlensäurestrom, dessen Stärke man durch einen Blasenzähler kontrolliert, so weit reduziert, daß etwa 3—4 Blasen in der Sekunde aufperlen. Nach nochmaliger Füllung des Azotometers wird der Kohlensäurestrom so eingestellt, daß eine Blase in der Sekunde im Azotometer aufsteigt.

Während man die in das Verbrennungsrohr eingetretene Luft austreibt, zündet man den Langbrenner unter den groben Kupferoxyd an. Die Hälfte des reduzierten Kupfers soll über die Flamme herausragen, damit ein richtiger Temperaturabfall entsteht. Dann wird die kleine Vergasungsflamme angezündet und unter das äußerste Ende der Substanz gestellt. Man verschiebt den beweglichen Brenner und das Drahtnetzröllchen stets um ein kleines Stück in der Richtung auf den Langbrenner und beläßt ihn an den einzelnen Stellen so lange, bis die Blasenentwicklung nachzulassen beginnt. Ist man an dem Langbrenner angelangt, so steigert man die Gasgeschwindigkeit auf das Doppelte und brennt das Rohr noch einmal durch. Werden dann wieder Mikroblasen erzielt, so ist die Analyse beendet. Bei schwer verbrennbaren Substanzen mischt man der Substanz einige Körnchen Kaliumchlorat im Mischröhrchen bei.

[1]) Shea u. Watts. Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **11** (1939) 333.

Nach beendeter Analyse wird das Azotometer vom Apparat abgenommen, das Verbrennungsrohr verschlossen und unter Kohlensäuredruck stehen gelassen. Das Azotometer bringt man in das Wägezimmer und liest nach etwa einer halben Stunde das Stickstoffvolumen unter Barometerkontrolle mit einer Lupe ab. Von dem Volumen werden 2% zur Korrektur abgezogen.

Einige Beleganalysen:

Stoff	Einwaage mg	Barometerstand mm	°C	gefunden N_2 ccm	gefunden N_2 %	berechnet N_2 %
Acetanilid*)	2,967	760	23,5	0,284	10,7	10,4
	7,214	760	24	0,672	10,5	
	5,395	745	20	0,502	10,4	
Methylimid der Imidkarbonsäure*)	4,676	751	20	1,383	33,4	33,6
Dimethylanilin	2,674	760	22	0,270	11,7	11,6
Diphenylamin	5,679	756	21	0,416	8,5	8,3
Trichlortriäthylamin	3,512	750	18	0,207	6,8	6,9

*) Die angekreuzten Analysen sind von Funk ausgeführt.

C. Herstellung von reinem Bleisuperoxyd nach Dennstedt

Eine etwa halbgesättigte, mit Salpetersäure angesäuerte Bleinitratlösung wird elektrolysiert. Als Anode dient ein starkes Platinblech, als Kathode Blech oder Draht. Auf der Anode scheidet sich das Bleisuperoxyd in schweren kristallinischen Krusten ab. An der Kathode tritt anfangs eine Abscheidung von Blei auf, das sich später aber von selbst wieder auflöst. Die Bleisuperoxydkrusten springen beim Biegen des Platinbleches leicht ab. Sie werden grob zerkleinert, im Rundkolben mehrmals mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser ausgekocht. Man läßt das Bleisuperoxyd noch einige Zeit unter der Flüssigkeit stehen, gießt sie dann ab und zerkleinert das zurückbleibende Superoxyd bei mäßigem Erwärmen unter Auspumpen der Luft. Dann zerkleinert man die groben Stücke in einer Kugelmühle, die keinerlei Gummiverschlüsse oder dgl. haben darf, gibt das Pulver, nachdem man es durch ein Metallsieb von etwa 144 Maschen auf den Quadratzentimeter gerieben hat, wieder in den Rundkolben, wo es nochmals mit Salpetersäure und Wasser behandelt und wieder bei Luftverdünnung unter schwachem Erwärmen und dann im Metallbade bei etwa 350° getrocknet wird.

Bei der Herstellung ist jede Berührung mit organischen Stoffen strengstens zu vermeiden, auch das Filtrieren durch Papier oder Leinwand. Es darf auch nicht im Trockenschrank und überhaupt nicht an der Luft getrocknet werden, da hierbei immer schweflige Säure aufgenommen und das Bleisuperoxyd für die Schwefelbestimmung unbrauchbar gemacht wird. Bei 350° entweicht auch zum größten Teil das sehr fest gebundene Hydratwasser, von dem jedoch ein kleiner Rest erst bei der Überführung in Mennige abgespalten wird. Das ist für die Verbrennung ohne Belang, da die Temperatur dabei nicht so hoch getrieben zu werden braucht.

D. Prüfung der Chemikalien auf Reinheit[1])

1. Chlorkalzium, trocken, granuliert[2])

Weiße, granulierte, poröse Massen von Erbsengröße.

a) Prüfung auf freies Alkali und freier Säure

5 g Chlorkalzium werden in 50 cm^3 kohlensäurefreiem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt. Eine etwa auftretende Rotfärbung muß auf Zusatz von 0,08 cm^3 n/10-Salzsäure verschwinden.

1 cm^3 n/10-Salzsäure = 0,0037 g $Ca(OH)_2$.

War die Lösung nach Zusatz der Phenolphthaleinlösung farblos, so muß auf Zusatz von 0,08 cm^3 n/10-Kalilauge Rotfärbung auftreten.

1 cm^3 n/10-Kalilauge = 0,0036 g HCl.

b) Prüfung auf Sulfat

1 g Chlorkalzium wird in 30 cm^3 Wasser gelöst. 15 cm^3 dieser Lösung (= 0,5 g) werden mit 0,30 cm^3 Salzsäure (1,124—1,126) und 2,5 cm^3 Bariumchloridlösung versetzt und 1 Stunde stehen gelassen.

Eine etwa auftretende Trübung muß schwächer sein als diejenige, die in einer Mischung aus 3,5 cm^3 verdünnter Stammlösung, 11,5 cm^3 Wasser und 0,3 cm^3 Salzsäure durch Zugabe von 2,5 cm^3 Bariumchloridlösung nach einer Stunde entsteht.

Die verdünnte Stammlösung enthält im Liter 0,0335 g $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$.

c) Prüfung auf Nitrat

1,25 g Chlorkalzium werden in 10 cm^3 Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 0,3 cm^3 Indigolösung und 15 cm^3 Schwefelsäure

---

[1]) E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. 5. Aufl.

[2]) Sämtliche Chemikalien sind, sofern ihre Bezugsquellen nicht besonders genannt werden, bei E. Merck, Darmstadt, erhältlich.

(1,84) versetzt und umgeschüttelt. Die blaue Farbe der Lösung darf nach dem Absitzen des Niederschlages nicht verschwunden sein.

d) Prüfung auf Ammoniumsalze

1 g Chlorkalzium wird in den Kolben eines Destillationsapparates in 145 cm^3 Wasser gelöst und die Lösung mit 5 cm^3 Natronlauge (Stickstofffrei 1,3) versetzt. In eine mit 15 cm^3 Wasser und 5 cm^3 n/10-Schwefelsäure beschickte Vorlage werden etwa 75 cm^3 destilliert. Nach dem Verdünnen des Destillats mit Wasser auf 100 cm^3 werden 20 cm^3 der Flüssigkeit (= 0,2 g) mit 2 cm^3 Natronlauge (Stickstofffrei 1,3), 1 cm^3 Neßlers Reagens und 30 cm^3 Wasser versetzt.

Eine etwa auftretende gelbe Färbung muß schwächer sein als diejenige, die bei gleicher Behandlung einer Mischung aus 7 cm^3 verdünnter Stammlösung, 138 cm^3 Wasser und 5 cm^3 Natronlauge durch Zugabe von 2 cm^3 Natronlauge, 1 cm^3 Neßlers Reagens und 30 cm^3 Wasser zu 20 cm^3 des mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnten Destillats entsteht. Die verdünnte Stammlösung enthält im Liter 0,0297 g NH_4Cl.

e) Prüfung auf Wassergehalt

1 g gepulvertes Chlorkalzium wird in einem Porzellantiegel schwach geglüht. Der Gewichtsverlust muß weniger als 0,3 g betragen.

2. Natronkalk

Weiße oder schwach gefärbte Stücke in verschiedener Größe granuliert.

a) Prüfung auf Stickstoff

Natronkalk darf beim Glühen in einem Reagensrohr kein Ammoniak entwickeln, welches mit feuchtem Lackmuspapier nachzuweisen wäre.

Zu der Lösung von 50 g Natronkalk in 200 cm^3 Salzsäure (1,124—1,126) fügt man 2 g Devardasche Legierung und läßt die Mischung unter öfterem Umschwenken stehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit 100 cm^3 stickstofffreier Natronlauge (1,3) versetzt und destilliert, bis ungefähr 100 cm^3 übergegangen sind. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, welche 2 bis

3 cm^3 n/5-Salzsäure und 10 cm^3 Wasser enthält, und unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit n/5-Kalilauge titriert. Zur Neutralisation des Ammoniaks aus dem Natronkalk dürfen nicht mehr als 0,2 cm^3 n/5-Salzsäure erforderlich sein.

b) Prüfung auf Aufnahmefähigkeit für Kohlensäure

20 g Natronkalk werden in einen Schenkel eines U-Rohres gebracht, dessen anderer Schenkel mit Kalziumchlorid, trocken, granuliert, gefüllt ist. Nach der Wägung wird durch das mit Natronkalk gefüllte Rohr solange trockene Kohlensäure geleitet, bis das Gewicht des Rohres nach erfolgtem Temperaturausgleich konstant bleibt.

Die Gewichtszunahme muß mindestens 25% betragen.

3. Bleisuperoxyd nach Dennstedt

Schwarzbraunes, feines, in Wasser unlösliches Pulver.

a) Prüfung auf lösliche Bestandteile

2 g Bleisuperoxyd werden mit 50 cm^3 Wasser ausgeschüttelt. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt, 5 Minuten lang im Sieden gehalten, abgekühlt und nach Ersatz des verdampften Wassers filtriert. 25 cm^3 des Filtrats werden zur Trockne eingedampft. Ein etwa vorhandener, bis zur Gewichtskonstanz schwach geglühter Rückstand muß weniger als 1 mg wiegen.

b) Prüfung auf flüchtige Verunreinigungen

1 g Bleisuperoxyd muß beim Trocknen bei 105° weniger als 10 mg an Gewicht verlieren.

c) Prüfung auf Chlorid

0,2 g Bleisuperoxyd werden in einem Gemisch aus 19 cm^3 Wasser und 1 cm^3 Salpetersäure (1,150—1,152) unter tropfenweisem Zusatz von Perhydrol und gelindem Erwärmen gelöst. Die Lösung darf nach dem Erkalten durch Silbernitrat höchstens opalisierend getrübt werden.

d) Prüfung auf Sulfat

5 g Bleisuperoxyd werden mit 20 cm^3 einer Lösung von kristallisiertem Natriumkarbonat (1 + 9) 1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die Mischung

wird filtriert, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert, dann mit 1 cm^3 Salzsäure (1,19) angesäuert, zur Entfernung der Kohlensäure zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser auf 50 cm^3 verdünnt. Nach Zugabe von 2 cm^3 Bariumchloridlösung darf innerhalb 30 Minuten keine Abscheidung von Bariumsulfat erfolgt sein.

e) Prüfung auf Nitrat

2 g Bleisuperoxyd werden mit 20 cm^3 Wasser und 0,5 g Natriumsulfat ausgeschüttelt. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt, abgekühlt und nach Ersatz des verdampften Wassers filtriert. 10 cm^3 des Filtrats werden mit 0,5 cm^3 Natriumchloridlösung, 0,3 cm^3 Indigolösung und 10 cm^3 Schwefelsäure (1,84) versetzt. Nach dem Umschütteln und 5 Minuten langem Stehen darf die blaue Färbung nicht verschwunden sein.

f) Prüfung auf Alkalikarbonat

1 g Bleisuperoxyd wird mit 30 cm^3 ausgekochtem Wasser 10 Minuten lang geschüttelt. Nach dem Filtrieren der Mischung werden 15 cm^3 des Filtrats mit 5 cm^3 Barytwasser versetzt. Das Glas wird verschlossen und der Inhalt gut umgeschüttelt. Die Lösung darf nach 5 Minuten höchstens ganz schwach getrübt sein.

4. Mennige

Ziegelrotes Pulver, unlöslich in Wasser.

a) Prüfung auf Halogen

0,2 g Mennige werden in einem Gemisch aus 19 cm^3 Wasser und 1 cm^3 Salpetersäure (1,150—1,152) unter tropfenweisem Zusatz von Perhydrol unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Lösung darf nach dem Erkalten durch Silbernitrat innerhalb 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden.

b) Prüfung auf Sulfat

5 g Mennige werden mit 20 cm^3 einer Lösung von 10 g kristallisiertem Natriumkarbonat in 100 cm^3 Wasser 1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die Mischung wird nach dem Erkalten filtriert, das Filtrat mit Salzsäure (1,19) angesäuert, zur Entfernung der Kohlensäure zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser auf 50 cm^3

verdünnt. Nach Zugabe von 2 cm^3 Bariumchlorid darf sich innerhalb 30 Minuten keine Trübung zeigen.

c) Prüfung auf Nitrat

2 g Mennige werden mit 20 cm^3 Wasser ausgeschüttelt. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 20 cm^3 verdünnt und filtriert. 10 cm^3 des Filtrats werden mit 0,5 cm^3 Natriumchloridlösung, 0,3 cm^3 Indigolösung und 10 cm^3 Schwefelsäure (1,84) versetzt. Nach dem Umschütteln und 5 Minuten langem Stehen darf die blaue Farbe nicht verschwunden sein.

d) Prüfung auf Alkalikarbonat

1 g Mennige wird mit 30 cm^3 ausgekochtem Wasser 5 Minuten lang geschüttelt. Nach dem Filtrieren werden 15 cm^3 des Filtrats in einem Kolben mit Glasstopfen mit 5 cm^3 Barytwasser gemischt. Es wird gut umgeschüttelt und verschlossen. Innerhalb 5 Minuten darf höchstens eine schwache Trübung auftreten.

5. Bleisuperoxydmennige

Dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, das ein Gemisch aus Bleisuperoxyd und Mennige darstellt. Da das Präparat leicht etwas Kohlensäure aufnimmt, wird empfohlen, es vor Gebrauch einige Zeit auf 320—350° zu erhitzen.

Die Prüfungen werden ausgeführt, wie sie bei Bleisuperoxyd nach Dennstedt beschrieben sind. Bei Prüfung auf lösliche Bestandteile muß der Rückstand weniger als 1,5 mg betragen.

6. Kupferoxyd

Kupferoxydpulver, Kupferoxyd granuliert und in Drahtform. Schwarzes Pulver bzw. grauschwarze Körner und Drahtstücke. Das Kupferoxyd ist vor der Verbrennung stets auszuglühen.

a) Prüfung auf Chlorid

Die Lösung von 1 g Kupferoxyd in 10 cm^3 Salpetersäure (1,150—1,152) und 10 cm^3 Wasser darf durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

b) Prüfung auf Sulfat

Die Lösung von 1 g Kupferoxyd in 5 cm^3 Salzsäure (1,19) und 20 cm^3 Wasser darf durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

c) Prüfung auf wasserlösliche Verunreinigungen (Alkalisalze usw.)

Man erhitzt 50 g Kupferoxyd mit 100 cm^3 Wasser eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade und filtriert; das Filtrat soll nach Zusatz von Phenolphthalein farblos sein, oder die entstandene Rotfärbung muß auf Zusatz von 1 Tropfen n/10-Salzsäure verschwinden.

Man schüttelt 3 g Kupferoxyd mit 60 cm^3 Wasser einige Minuten lang und filtriert; das Filtrat darf nach dem Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

d) Prüfung auf Kalk

20 g Kupferoxyd werden in einem Gemisch von 5 cm^3 Salpetersäure (1,150—1,152) und 95 cm^3 Wasser ca. 15 Minuten lang unter öfterem Umschütteln digeriert. Man filtriert, fällt im Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff vollständig aus und filtriert nochmals. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis auf ca. 20 cm^3 eingedampft und sodann mit Ammoniaklösung im Überschuß versetzt. Nach nochmaligem Filtrieren fügt man zum Filtrat Ammoniumoxalatlösung, worauf nicht sofort Trübung eintreten darf.

e) Prüfung auf durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare Verunreinigungen (Eisen usw.) und metallisches Kupfer

2 g Kupferoxyd werden in einer Mischung von 7,5 cm^3 Salzsäure (1,124—1,126) und 90 cm^3 Wasser gelöst, der ungelöste Rückstand wird abfiltriert und geglüht; der Glührückstand darf nicht mehr als 0,003 g betragen. In die Lösung leitet man bei ca. 70° Schwefelwasserstoff ein bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers, filtriert, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade und glüht den Abdampfrückstand. Das Gewicht des Glührückstandes darf nicht mehr als 0,005 g betragen.

7. Kaliumhydroxyd

Gehaltsbestimmung sowie Bestimmung des Gehaltes an Kaliumkarbonat

Die Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 100 cm^3 Wasser wird kalt unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit

n-Salzsäure titriert. Bis zum Verschwinden der Rotfärbung sollen mindestens 14,8 cm^3 n-Salzsäure verbraucht werden. Nun setzt man 1 Tropfen Methylorange zu und titriert weiter bis zum Farbumschlag nach Rot. Bei dieser zweiten Titration dürfen höchstens 0,20 cm^3 n-Salzsäure verbraucht werden (2,76% K_2CO_3).

1 cm^3 n-Salzsäure = 0,05611 g Kaliumhydroxyd,

1 cm^3 n-Salzsäure = 0,0691 g Kaliumkarbonat.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 072887315